

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Paulo Dias Carvalho Ferreira

Desenvolvimento de modelo matemático de
dimensionamento de postos de abastecimento de
hidrogénio para veículos

outubro de 2022



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Paulo Dias Carvalho Ferreira

Desenvolvimento de modelo matemático de
dimensionamento de postos de abastecimento
de hidrogénio para veículos

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor José Carlos Teixeira
Professora Doutora Ana Cristina Ferreira

outubro de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição

CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação foi iniciada à cerca de um ano e a sua conclusão apenas foi possível graças ao apoio de muitas individualidades e instituições neste projeto.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Grupo Petrotec que me deu a oportunidade de realizar esta dissertação num ambiente industrial, com um tema bastante relevante e atual, integrando-me na equipa de Engenharia e facultando-me todo o apoio necessário. Agradeço em particular ao Engenheiro Jorge Ribeiro pela total disponibilidade e ajuda em todos os passos desta dissertação e pelos muitos e bons conselhos que me possibilitam sair mais rico no final deste projeto.

Seguidamente, um enorme agradecimento ao meu orientador Professor Doutor José Carlos Teixeira pelo seu acompanhamento incansável ao longo destes longos meses de dissertação, ajudando-me quer na vertente técnica e relacionada com a engenharia, mas também com muita intervenção e conselhos pessoais muitíssimo enriquecedores. À Professora Doutora Ana Cristina Ferreira deixo também uma enorme palavra de carinho pelo apoio na elaboração dos sistemas matemáticos presentes neste trabalho e pela disponibilidade imediata que sempre demonstrou na co-orientação desta dissertação.

À minha família, principalmente aos meus pais, porque só com o apoio deles me foi possível estudar nesta mui nobre instituição e que nunca deixou que me faltasse nenhum elemento fundamental para a conclusão desta caminhada.

Aos meus amigos, pela sua incondicional presença, apoio, amizade e boas memórias que tornaram os últimos cinco anos um período inesquecível.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Desenvolvimento de modelo matemático de dimensionamento de postos de abastecimento de hidrogénio para veículos

RESUMO

Ao longo dos últimos anos o mundo tem assistido a um aumento considerável do número de veículos em circulação e a pegada ecológica que a sua utilização acarreta é cada vez mais preocupante. O desenvolvimento de veículos híbridos, gás natural, o aparecimento de veículos 100% movidos a eletricidade são as mais recentes inovações no campo da mobilidade, promovendo a utilização de uma energia limpa.

Perante este cenário surge uma nova alternativa de combustível – o hidrogénio, altamente eficiente e com um elevado potencial energético, produzido de forma limpa e sustentável, diminuindo a poluição associada ao seu consumo nos veículos.

Em colaboração com o Grupo Petrotec surge o objetivo de modelar um posto de abastecimento de hidrogénio para veículos ligeiros e pesados. O modelo tem em conta as características físicas do combustível de forma a dimensionar o posto previamente à sua construção. Adicionalmente, foi desenvolvida uma análise de custos com base no conceito de CAPEX e para a determinação do custo de armazenamento do hidrogénio.

Para o desenvolvimento deste modelo foi utilizado um caso de estudo real ao qual a empresa se propôs a desenvolver a melhor solução com o objetivo de realizar a instalação de um posto de abastecimento e este estar otimizado para ser o mais eficiente possível física e financeiramente. O resultado deste trabalho consiste na determinação dos valores das variáveis físicas que afetam o abastecimento. O modelo permitiu a simulação de abastecimentos, com base na definição dos valores da cascata de pressões e no volume de armazenamento. Dentro dos resultados foram obtidos dois cenários: inicialmente foi obtido um cenário ideal com a minimização do valor da nossa função objetivo – o volume total de armazenamento. Neste cenário todas as restrições funcionais estão validadas e os abastecimentos concretizados.

Após este cenário ideal foram fixados os valores de volume para valores normalizados e foi determinado um cenário real em que nem todas as restrições funcionais foram validadas e, portanto, nem todos os abastecimentos puderam ser realizados na totalidade.

Palavras-chave: Mobilidade, abastecimento veicular, hidrogénio, armazenamento e otimização.

ABSTRACT

Over the last few years, the world has witnessed a considerable increase in the number of vehicles in circulation and the ecological footprint is increasingly worrying. The development of hybrid vehicles, the appearance of vehicles 100% powered by electricity and also the creation of vehicles powered by natural gas are the latest innovations in the field of mobility, promoting the use of clean energy.

Given this scenario, a new alternative fuel emerges - hydrogen, highly efficient and with a high energy potential, produced in a clean and sustainable way, reducing the pollution associated with its consumption in vehicles, as intended.

In collaboration with the Petrotec Group, in Guimarães, the objective is to model a hydrogen filling station for light and heavy vehicles. The model takes into account the physical characteristics of the fuel in order to dimension the station prior to its construction. Additionally, a cost analysis based on the CAPEX concept was developed to determine the cost of hydrogen storage.

For the development of this model, a real case study was used in which the company proposed to develop the best solution with the objective of carrying out the installation of a filling station and this being optimized to be as efficient as possible physically and financially. The result of this work consists in the determination of the values of the physical variables that affect the supply. The model allowed the simulation of supplies, based on the definition of the pressure cascade values and the storage volume. Within the final results, two scenarios were obtained: initially an ideal scenario was obtained with the minimization of the value of our objective function – the volume. In this scenario all functional constraints are validated and supplies are realized.

After this ideal scenario, the volume values were set for normalized values and a real scenario was determined in which not all functional restrictions were validated and, therefore, not all supplies could be fully performed.

Keywords:

mobility and transport, vehicle supply, hydrogen, mathematical model

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento e motivação	1
1.2. Objetivos propostos	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA.....	3
2.1. História do Grupo Petrotec	3
2.2. Constituição do Grupo Petrotec	4
2.3. Produtos e serviços disponíveis	4
3. HIDROGÉNIO COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO	7
3.1. Propriedades do Hidrogénio	7
3.2. Produção de Hidrogénio	9
3.3. Produção de hidrogénio por eletrólise e tipos de eletrólise.....	10
3.3.1. Fundamentos teóricos da eletrólise da água	10
3.3.2. Tipos de eletrólise.....	12
3.3.3. Comparação dos processos de eletrólise.....	15
3.4. Células de combustível	15
3.4.1. Funcionamento das células de combustível.....	17
3.4.2. Constituição das pilhas de células de combustível	18
3.4.3. Alimentação das pilhas de células de combustível	19
3.4.4. Tipos de células de combustível: análise comparativa.....	19
3.5. Armazenamento de Hidrogénio	21
3.5.1. Cilindros com hidrogénio gasoso a alta pressão	22
3.5.2. Hidrogénio líquido em tanques criogénicos.....	23
3.5.3. Armazenamento de hidrogénio em estado sólido.....	25

3.5.4.	Comparação dos tipos de armazenamento.....	26
4.	O ABASTECIMENTO VEICULAR DE HIDROGÉNIO.....	27
4.1.	Protocolos de abastecimento – SAE J2601.....	27
4.1.1.	Limites do protocolo.....	28
4.1.2.	Método “LookUp Table”.....	30
4.1.3.	Método “MC formula”.....	32
4.1.4.	Comparação entre os métodos de abastecimento.....	35
4.2.	Sistemas de Abastecimento.....	35
5.	DESIGN DE UM POSTO DE ABASTECIMENTO DE HIDROGÉNIO.....	38
5.1.	Requisitos gerais de um posto de abastecimento.....	38
5.2.	Componentes de um posto de abastecimento de hidrogénio.....	42
5.3.	Armazenamento a pressão única e em cascata.....	43
6.	MODELAÇÃO DE POSTO DE ABASTECIMENTO DE VEÍCULOS.....	45
6.1.	Requisitos funcionais e configurações.....	45
6.2.	Modelo P&ID do posto de abastecimento.....	46
6.3.	Modelação matemática.....	47
6.3.1.	Definição da função objetivo.....	47
6.3.2.	Definição das variáveis de decisão.....	49
6.3.3.	Definição das restrições funcionais.....	50
6.3.4.	Método de otimização utilizado.....	51
7.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	52
7.1.	Resultados do abastecimento de veículos pesados.....	52
7.1.1.	Resultados do cenário ideal para veículos pesados.....	52
7.1.2.	Resultados do cenário real para veículos pesados.....	54
7.2.	Resultados do abastecimento de veículos ligeiros.....	56
7.2.1.	Resultados do cenário ideal para veículos ligeiros.....	57
7.2.2.	Resultados do cenário real para veículos ligeiros.....	58
7.3.	Análise de Sensibilidade.....	60
7.3.1.	Variação da diferença de pressão.....	61
7.3.2.	Variação da pressão mínima no primeiro nível de armazenamento.....	62
7.3.3.	Variação das pressões máximas no primeiro e segundo níveis.....	63

7.4.	Determinação do custo de investimento com o armazenamento de H ₂	64
8.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	69
8.1.	Conclusões	69
8.2.	Trabalhos Futuros.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	Apêndice 1 – Produção de Hidrogénio.....	75
	Apêndice 2 – Interpretação da norma ISO 19880	93
	Apêndice 3 – Datafit Polinomial – Matlab	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Logótipo do Grupo Petrotec [1].	3
Figura 2 - Constituição do Grupo Petrotec.....	4
Figura 3 - Bomba Industrial (P1000); Bomba de Retalho (P5000 LH); Bomba AdBlue (P5000 LH AdBlue); Bomba GPL (P2000 GPL) [1]	5
Figura 4 - Lavagem JetWash; Lavagem automática [1].....	5
Figura 5 - Carregador AC; Carregador DC [1]	6
Figura 6 - Diagrama de fases do Hidrogénio [3]	7
Figura 7 – Variação do fator de Compressibilidade (Z) para o hidrogénio [4]	8
Figura 8 - Métodos de produção de hidrogénio [5].....	9
Figura 9 - Esquema da eletrólise da água [7]	11
Figura 10 - Esquema de uma célula alcalina de eletrólise [8]	12
Figura 11 - Comparação entre dois tipos de elétrodo [21]	13
Figura 12 - Esquema de funcionamento de eletrolisador PEM [21]	14
Figura 13 - Efeito do aumento da temperatura no calor e eletricidade fornecidos [21].....	15
Figura 14 - Esquema de funcionamento de uma célula de combustível [34].....	17
Figura 15 - Reações e fluxos de carga numa célula de combustível de eletrólito ácido [19].....	17
Figura 16 - Reações e fluxos de carga numa célula de combustível de eletrólito alcalino [19]	18
Figura 17 - Constituição de uma pilha de combustível [19]	19
Figura 18 - Esquema de uma pilha de combustível integrada com um processador de combustível [19]	21
Figura 19 - Rácio espessura/diâmetro exterior do armazenamento tendo em conta a massa volúmica do hidrogénio com uma tensão admissível de 460 MPa [22]	23
Figura 20 - Método da Linde para liquefação do hidrogénio [36].....	24
Figura 21 - Influência da temperatura fornecida no armazenamento em hidretos metálicos [24].....	25
Figura 22 - História da TIR J2601, publicada pela SAE [29]	27
Figura 23 - Massa do sistema a 350 bar	29
Figura 24 - Massa do sistema a 700 bar	29
Figura 25 - Tabela LookUp para posto T40 com nozzle H70 para um tanque com 4 a 7 kg de capacidade [30]	30
Figura 26 - Diagrama do método MC formula [39]	33

Figura 27 - Tabela de coeficientes usada para calcular o tempo final num tanque de 4 kg e uma pressão inicial do depósito acima de 50 bar [30]	34
Figura 28 - Abastecimento de acordo com o setup definido [40].....	37
Figura 29 - Esquema de um posto de abastecimento de hidrogénio.....	38
Figura 30 - Sugestão da ISO 19880 do design do posto [15].....	40
Figura 31 - Esquema do processo de abastecimento em cascata [41]	44
Figura 32 - P&ID do posto de abastecimento a desenvolver e dimensionar.....	46
Figura 33 - Modelo concetual.....	47
Figura 34 – Determinação dos coeficientes da equação polinomial de 3º grau para definição da equação massa volúmica versus pressão.	48
Figura 35 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário ideal	53
Figura 36 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário ideal	54
Figura 37 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário real	55
Figura 38 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário real.....	56
Figura 39 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário ideal	58
Figura 40 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário ideal	58
Figura 41 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário real	60
Figura 42 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário real.....	60
Figura 43 - Variação do volume total de armazenamento com o valor de Δp	61
Figura 44 - Variação do volume total com o valor pressão mínima no primeiro nível de armazenamento	62
Figura 45 - Variação do volume total com o valor pressão máxima no primeiro nível de armazenamento	63
Figura 46 - Variação do volume total com o valor pressão máxima no segundo nível de armazenamento	64
Figura 47 - Percentagem do custo de cada componente no CAPEX do posto.....	65
Figura 48 – Parametrização do custo de investimento do armazenamento de hidrogénio.....	68
Figura 49 - Esquema Thermal Cracking [9].....	77

Figura 50 - Esquema Steam Gasification [22]	78
Figura 51 - Esquema de Methanol Cracker [32]	80
Figura 52 - Esquema da gasificação da biomassa [15]	81
Figura 53 - Formação de hidrogénio através de pirólise de biomassa [16]	82
Figura 54 - I-S Cycle [17].....	84
Figura 55 - Ca-Br-Fe Cycle [27]	84
Figura 56 - Eletrólise da água [33]	86
Figura 57 - Célula combustível instalada numa loja IKEA [26]	87
Figura 58 - Célula de backup energético a hidrogénio [37]	88
Figura 59 - Célula combustível portátil – JENNY 600s [27]	89
Figura 60 - Autocarro a hidrogénio usado em Tóquio nos Jogos Olímpicos [28]	91
Figura 61 - Hyundai ix35 FC [28]	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos tipos de eletrólise [6]	10
Tabela 2 - Reações químicas e temperaturas de funcionamento para diferentes tipo de eletrólise [7].	11
Tabela 3 - Comparação entre os processos de eletrólise [7]	16
Tabela 4 - Análise comparativa dos diferentes tipos de células de combustível [9]	20
Tabela 5 - Classificação dos grupos de desenvolvimento dos principais tipos de células, com base na temperatura de funcionamento [9].....	21
Tabela 6 - Comparação dos tipos de armazenamento de hidrogénio [12]	26
Tabela 7 - Comparação entre os métodos do SAE J2601 [14]	35
Tabela 8 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos autocarros - cenário ideal	52
Tabela 9 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos autocarros - cenário real	55
Tabela 10 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos veículos ligeiros - cenário ideal	57
Tabela 11 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos veículos ligeiros - cenário real.	59
Tabela 12 - Custo e capacidade de diferentes contentores.....	66
Tabela 13 - Estudo económico comparativo autocarro a diesel, elétricos e a hidrogénio [32].....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

APRR	Average Pressure Ramp Ratio
AWE	Alcalyne Water Electrolysis
CAPEX	Capital Expenditure
CFD	Computational Fluid Dynamics
DFC	Direct Fuel Cells
FC	Fuel Cells
FPRR	Fallback Pressure Ramp Ratio
H ₂	Hidrogénio
ISO	International Standard Organization
LHV	Low Heating Value
MAT	Mass Average Temperature
MATC	Mass Average Temperature to Control
NWP	Nominal Working Pressure
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
POX	Partial Oxidation
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
SAE	Society of Automotive Engineers
SMR	Steam Methane Reforming
SOC	State of Charge

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Custo	€
d	Espessura	m
h	Entalpia	kJ/mol
m	Massa	kg
p	Pressão	bar ou Pa
R	Constante do gás	J/kg.K
SC	Capacidade de armazenamento de hidrogénio	kg
t	Tempo	s
T	Temperatura	°C ou K
v	Volume	m ³
Z	Fator de Compressibilidade	-
σ	Tensão	MPa

LISTA DE ÍNDICES INFERIORES

<i>amb</i>	<i>ambiente</i>
<i>et</i>	<i>end target</i>
<i>max</i>	máxima
<i>min</i>	mínima
<i>sf</i>	<i>station fallback</i>

LISTA DE ÍNDICES SUPERIORES

<i>b</i>	<i>expoente de custo</i>
----------	--------------------------

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e motivação

Nos dias de hoje, assiste-se a uma procura recorrente de alternativas à utilização de combustíveis fósseis com o objetivo de reduzir a pegada ecológica do planeta e garantir um futuro com maior qualidade de vida para as gerações seguintes. A forte aposta, dos últimos anos, nas energias renováveis tem tendência a aumentar com o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas no uso de fontes energéticas mais limpas, com um potencial elevado e uma maior sustentabilidade.

Surge uma nova fonte de energia para a mobilidade - o hidrogénio, uma fonte de energia limpa que pode ser produzido a partir de diversas formas, entre as quais a eletrólise da água, um método simples e capaz de gerar uma quantidade de energia elevada com reduzida dificuldade. Para além disso, o hidrogénio oferece uma elevada densidade energética por unidade de massa (33 kWh/kg, com base no seu PCI), três vezes mais energia por unidade de massa que a gasolina, e 2,5 vezes mais que o gás natural; deve ter-se em atenção, contudo, como desvantagem, o seu transporte ser pouco eficaz ao oferecer uma baixa densidade energética por unidade de volume, sendo menos denso 15 vezes e 3 vezes que o petróleo e o gás natural, respetivamente para condições de pressão e temperatura comparáveis. Esta dissertação aborda o uso do hidrogénio no desenvolvimento de sistemas para o setor da mobilidade e transportes. Prevê-se uma grande utilização do hidrogénio nos veículos num futuro muito próximo pelo que é preciso começar a preparar o mundo para tal.

Juntamente com o Grupo Petrotec, pioneiro e inovador no desenvolvimento de postos de abastecimento de combustível, surge a necessidade de desenvolver um posto de abastecimento de hidrogénio. A construção de um posto otimizado em termos de custos e funcionamento promove a elaboração de um modelo de dimensionamento do posto, a nível do seu funcionamento físico e viável do ponto de vista económico, sendo esse o propósito desta dissertação – a elaboração de um modelo que dimensiona um posto de hidrogénio, com base na definição dos parâmetros de funcionamento que dependem das variáveis de entrada fornecidas pela entidade responsável pela gestão do posto de hidrogénio.

1.2. Objetivos propostos

O objetivo desta dissertação é a definição de um modelo matemático para o dimensionamento de um posto de abastecimento a hidrogénio, através de condicionantes impostas pelo cliente, permitindo à

empresa obter uma solução em relação aos componentes, otimizando o custo de investimento, de produção e retorno financeiro.

O primeiro passo consiste, então, na obtenção das condições de funcionamento pretendidas (tipo de veículo, quantidade de carga/dia e a quantidade de veículos/dia). Segue-se a definição do tipo de sistema de abastecimento e de componentes a utilizar no posto. Estas variáveis resultam no dimensionamento dos componentes do sistema com um custo estimado. O resultado esperado é um modelo eficiente, realista e que seja capaz de apresentar a melhor solução para o problema apresentado de forma a agilizar todo o processo desde o momento da chegada da proposta até à montagem do posto no seu destino final.

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação divide-se em oito principais capítulos. Após a identificação da motivação e da definição dos objetivos no primeiro capítulo, no segundo capítulo é apresentada a caracterização do Grupo Petrotec, a sua história e mercado atual. No terceiro capítulo será feita uma cadeia de base do hidrogénio, das suas propriedades e como aparece no mundo para ser utilizado. Serão também relevadas as formas distintas de armazenamento deste elemento. No quarto capítulo aborda-se o abastecimento de veículos, com a explicação dos protocolos de abastecimento existentes aos dias de hoje. O quinto capítulo é o design de um posto de abastecimento. No sexto capítulo será feita uma definição do caso de estudo real que servirá de base a esta tese e definida a função objetivo do problema bem como as restrições do problema e a descrição do método de otimização utilizado. No sétimo capítulo são analisados os resultados obtidos e é realizada uma análise de sensibilidade, alterando valores das restrições funcionais seguindo-se nova análise de resultados. No oitavo e último capítulo são apresentadas as conclusões e previstos os trabalhos futuros.

2. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

O Grupo Petrotec, cujo logótipo é apresentado na figura 1, integra um conjunto de empresas, cuja atividade está centrada na produção, comercialização e assistência técnica a equipamentos e sistemas para as áreas de armazenamento, distribuição e retalho da indústria petrolífera.

Dotado de tecnologia 100% própria, o Grupo Petrotec dedica-se à produção de bombas de combustível, equipamentos para lavagem de veículos, sistemas de pagamento e automação para frotas e postos de abastecimento, fornecendo também soluções flexíveis e customizadas que, aliadas à sua capacidade tecnológica de inovação e design, sustentam todo o percurso da organização. O Grupo Petrotec combina, ainda, os seus produtos e tecnologias com soluções de engenharia e serviços, dedicadas à otimização do seu modelo de negócio [1].



Figura 1 - Logótipo do Grupo Petrotec [1].

2.1. História do Grupo Petrotec

O Grupo Petrotec está muito próximo de atingir a marca dos 40 anos de existência. O início desta brilhante e inovadora caminhada deu-se em 1983, como se verifica na figura 2, ano em que se deu a constituição da Petrotec, empresa que na altura se dedicava à assistência técnica a postos de combustível. Em 1984, o Ministério da Indústria dá autorização à Petrotec para iniciar a fabricação de bombas de combustíveis líquidos. Um ano depois, dá-se o início da industrialização de bombas de combustível, sob licença da marca holandesa Koppens Automatic, sendo introduzida em Portugal a primeira bomba eletrónica de combustível. Em 1988, começa a expansão do grupo Petrotec para outros serviços, fundando a Petrónica e a Petroserva, dedicadas à elaboração do *hardware* e *software* para a gestão de frotas e à especialização em soluções para estações de serviço, respetivamente.

Seis anos depois, em 1994, dá-se o início do fabrico próprio de bombas de combustível e sistemas de lavagem automóvel, para automóveis ligeiros e pesados.

Em 1997, constitui-se a Petrotec Moçambique e as suas afiliadas em Angola, África do Sul e Benelux, sendo que dois anos depois, em 1999, são inauguradas a Petroassist Equador e Petrotec Índia. Para além disso, em Portugal é concluída, nesse mesmo ano, uma nova unidade fabril com capacidade de fabricar 1500 mangueiras por mês. No ano de 2014, é fundada a Petrotec Limited. Dois anos depois, o grupo Petrotec adquire a empresa Wayne Fueling Systems UK e renomeia a empresa - Petroassist UK. É neste preciso ano que se funde a Petroassist México, completando, até hoje, o Grupo Petrotec [1].

2.2. Constituição do Grupo Petrotec

Como é possível observar na figura 2, o Grupo Petrotec é constituído por 5 empresas: a Petrotec S.G.P.S. é responsável pela gestão humana, social, financeira e administrativa da empresa; Petrotec Inovação & Indústria, responsável pelo desenvolvimento e inovação de novos produtos e pelo fabrico dos mesmos; Petroassist, empresa que garante a assistência e montagem dos serviços vendidos pelo Grupo Petrotec; Guimainveste, parte do grupo responsável pelos serviços de terminais de pagamento automático; Hellonext, empresa ligada ao ramo dos combustíveis alternativos, como a energia elétrica e a mobilidade a hidrogénio. Estas 5 empresas, conectadas entre si, formam o Grupo Petrotec.



Figura 2 - Constituição do Grupo Petrotec

2.3. Produtos e serviços disponíveis

O Grupo Petrotec apresenta aos seus clientes uma vasta gama de produtos e serviços que podem ser comercializados e assistidos pelas empresas do grupo. O foco principal da empresa aos dias de hoje são as bombas de combustível, sendo que as bombas da Petrotec são conhecidas pelo seu design atrativo, inovação tecnológica, funcionalidade, valor e flexibilidade. Existem quatro tipos de bombas de combustível: linha industrial, linha de retalho, linha GPL e linha AdBlue, representadas na figura 4 [1].



Figura 3 - Bomba Industrial (P1000); Bomba de Retalho (P5000 LH); Bomba AdBlue (P5000 LH AdBlue); Bomba GPL (P2000 GPL) [1]

Uma outra gama de produtos que a Petrotec apresenta são os serviços de pagamento e automação. Este tipo de serviços engloba os Terminais de Pagamento Automáticos (TPA) e os terminais de pagamento automáticos *outdoors*, comuns nas bombas que funcionam no regime de pré-pagamento. Para além disso, a Petrotec disponibiliza aos seus clientes o *software* de gestão integrada do posto [1].

A nível do armazenamento, a Petrotec tem presente, na sua panóplia de produtos, postos de abastecimento contentorizados, tanques de armazenamento e terminais logísticos de combustível, capazes de armazenar volumes de combustível na ordem dos 4500 m³. Em relação à lavagem automóvel, o grupo apresenta soluções MultiJet®, demonstradas na figura 4, em que a lavagem é *self-service* de *jet-wash* e o serviço de lavagem 100% automática.



Figura 4 - Lavagem JetWash; Lavagem automática [1]

Dentro do grupo, a Petroassist disponibiliza os serviços de engenharia e de assistência na montagem e manutenção de postos de abastecimento de combustível.

Por último, e mais recentemente, a Petrotec disponibiliza soluções para a mobilidade elétrica através da empresa HelloNext, com carregadores elétricos AC ou DC disponíveis na sua gama de produtos e que podem ser visualizados na figura 5.



Figura 5 - Carregador AC; Carregador DC [1]

Brevemente, o Grupo Petrotec espera adicionar a todos estes produtos e serviços acima demonstrados, os postos de abastecimento de hidrogénio, também inseridos na empresa Petrotec.

3. HIDROGÉNIO COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO

3.1. Propriedades do Hidrogénio

O hidrogénio é um dos elementos mais abundantes no universo, estando presente na atmosfera e crosta terrestres, ligado ao carbono nos hidrocarbonetos. Este elemento é o primeiro da tabela periódica e representa-se pela letra H. A sua estrutura cristalina, no estado sólido, é hexagonal e à temperatura ambiente este encontra-se no estado gasoso. O facto de o hidrogénio ser composto por um eletrão em torno de um próton torna este átomo bastante reativo. O hidrogénio apresenta-se na atmosfera sob a forma de uma molécula composta por dois átomos deste elemento, H_2 [2].

A massa volúmica do hidrogénio, em condições específicas de pressão e temperatura (0 °C e 1 atm), é de 0,08988 kg/m³. À temperatura de ebulição, -252,88 °C, no estado líquido, a sua massa volúmica é de 70,8 kg/m³. Os hidrocarbonetos são bons fornecedores de hidrogénio, uma vez que é nestes que se verifica uma maior massa de H_2 por unidade de volume [2]. Na figura 6 pode-se observar o diagrama de fases e a variação da pressão com o aumento da temperatura.

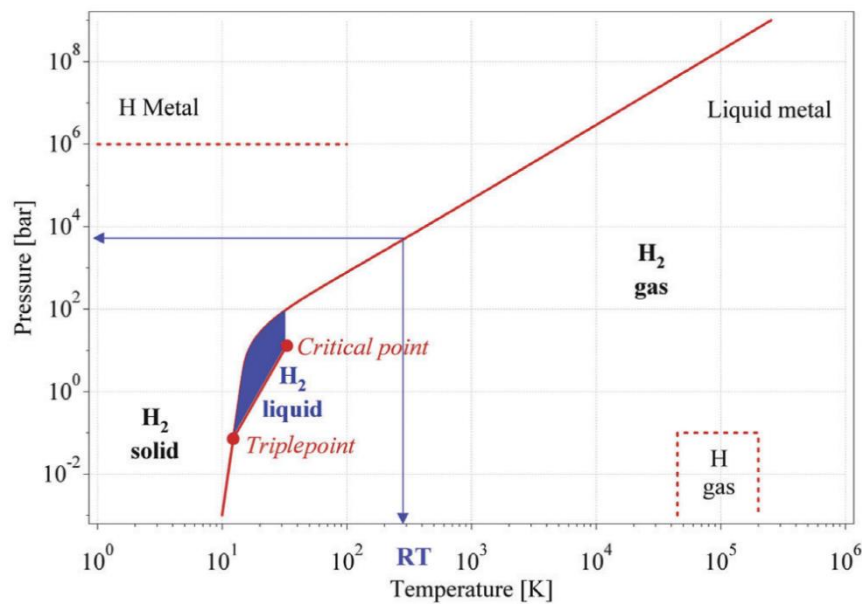


Figura 6 - Diagrama de fases do Hidrogénio [3]

Em relação ao poder energético do hidrogénio, verifica-se que 1 kg contém entre 120 000 e 140 000 kJ (32,9 – 39,4 kWh), dependendo da temperatura de aquecimento na reação com o oxigénio para a formação de água. Este elemento tem a sua gama de temperatura de autoignição situada entre os 500 e os 571 °C e os seus limites de explosão estão balizados entre 4 e 76% (vol.% no ar) [2].

O fator de compressibilidade (Z) do hidrogénio é, também, muito importante para compreender o comportamento do gás, bem como a quantidade de hidrogénio contida no local de armazenamento e pode ser calculado com recurso à equação (1):

$$Z = \frac{v \cdot p}{R \cdot T} \quad (1)$$

onde p é a pressão do gás, v o volume, Z o fator de compressibilidade, R a constante do gás, T a temperatura absoluta, em Kelvin [3].

Na figura 7, abaixo apresentada, é possível verificar que quando $Z > 1$ a 300 K, se a pressão passar de 350 bar para 700 bar observa-se a passagem do Z de 1,2 para 1,5. Isto reflete o comportamento do hidrogénio em relação ao aumento da massa com a pressão. Como a massa depende da pressão e do valor do fator de compressibilidade, não é linear que a massa dobre caso a pressão passe para o dobro devido à existência deste fator Z . Este fator é aquele que mais desafios cria na tentativa de entender o comportamento do hidrogénio [4].

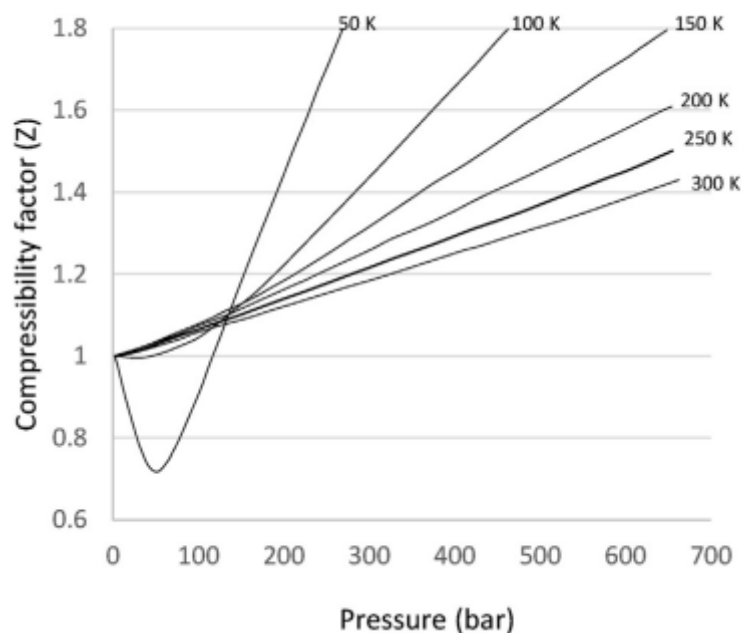


Figura 7 – Variação do fator de Compressibilidade (Z) para o hidrogénio [4]

O hidrogénio é um elemento que ao contactar com superfícies metálicas dá origem a reações intensas que pode levar à fratura destas superfícies. Para além disso, o seu armazenamento pode levar à decarbonização da superfície interna do local onde está contido [4]. Em termos de toxicidade, este elemento é incolor, inodoro e insípido e não sendo tóxico pode levar a dificuldades respiratórias por reagir com o oxigénio presente no ar.

A inalação deste gás tem como possíveis consequências a perda de consciência e o sufoco. Devem ser adotadas medidas especiais de segurança nos espaços em que este elemento se encontra armazenado para prevenir este tipo de eventos [4].

3.2. Produção de Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido através de uma grande variedade de fontes de energia primária disponíveis [5]. Como é possível observar na figura 8, a produção de hidrogénio pode-se dividir em duas grandes famílias – produção através de combustíveis fósseis e produção a partir de fontes renováveis. Na primeira família, o gás natural, o carvão, petróleo e álcoois podem dar origem a hidrogénio através de reações químicas endotérmicas ou exotérmicas, sendo, dentro desta família, a produção através de gás natural a mais comum.

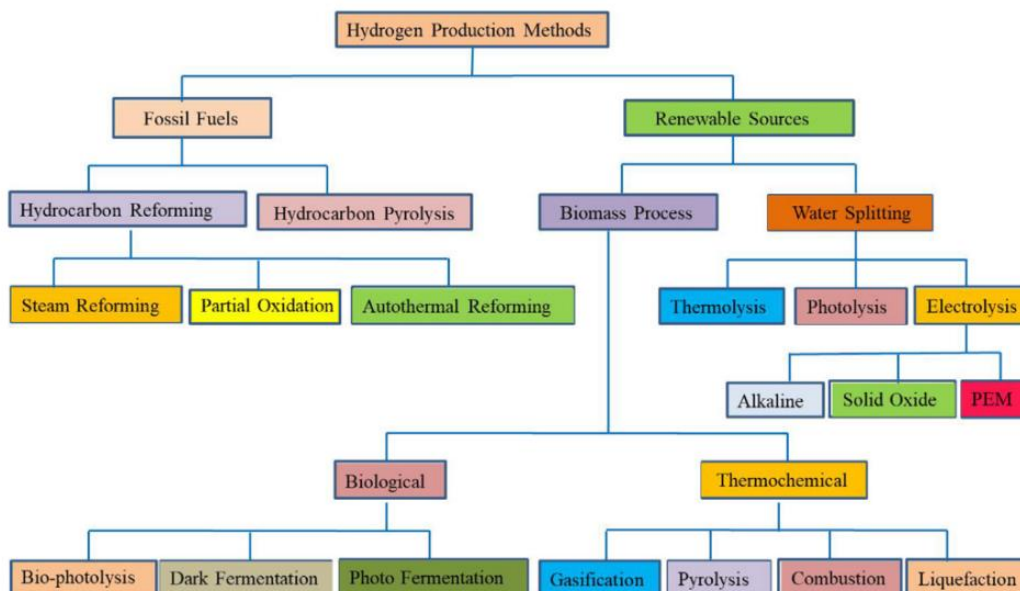


Figura 8 - Métodos de produção de hidrogénio [5]

Por outro lado, a produção de hidrogénio verde (hidrogénio produzido com recurso a energias renováveis) é atualmente uma aposta cada vez mais forte, uma vez que é também relativamente fácil essa obtenção. A partir da biomassa podem-se realizar reações biológicas e termoquímicas como a biofotólise e a pirólise, respetivamente. A partir da água, com recurso à eletrólise pode produzir-se hidrogénio na reação da água com a eletricidade. Toda a informação sobre as formas de produção de hidrogénio e as reações que lhe dão origem, bem como as aplicações do hidrogénio está concentrada no Apêndice 1.

3.3. Produção de hidrogénio por eletrólise e tipos de eletrólise

A eletrólise é um método de produção de hidrogénio em que se dá a rotura da molécula de água, dando a origem a hidrogénio e oxigénio, a partir da passagem de corrente elétrica na água. A tensão necessária para que ocorra esta reação tem uma intensidade compreendida entre 1,85 e 2,05 V.

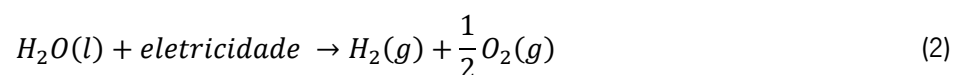
A eficiência deste método de produção de hidrogénio situa-se entre os 72 e os 80 % e o consumo de eletricidade ronda os 4,5 kWh/Nm³, pelo que para a formação de 1 Nm³ de H₂, é necessário 1 litro de água, ou seja, podemos assumir que se consomem 4,5 kWh de eletricidade por litro de água consumido na produção de hidrogénio. No que diz respeito a componentes chaves para que possamos formar um eletrolisador, são necessários elétrodos, eletrólitos e uma alimentação de potência ao sistema [6]. Em termos de classificação, o tipo de eletrólise a ser usado num determinado sistema pode depender da temperatura de operação ou do tipo de eletrólito. As diferenças estão organizadas na tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos tipos de eletrólise [6]

DEPENDENTE DA TEMPERATURA		DEPENDENTE DO TIPO DE ELETRÓLITO		
BAIXA TEMPERATURA	ALTA TEMPERATURA	ALCALINO	ÁCIDO	ÓXIDOS SÓLIDOS
<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia elétrica alto; • Aconselhável para produção de pequenas quantidades “<i>in loco</i>”; • Temperatura de operação até 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia elétrica aceitável; • Requer fonte de alta temperatura; • Operação a uma temperatura de 1000 °C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia mais usada para produção de hidrogénio em larga escala; • Tem como condições de base um ácido líquido e uma solução básica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia com membrana do eletrólito polimérica (PEM) para pequenas quantidades a produzir; • Tem como condições de base um ácido líquido e uma solução básica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Estágio pré-comercial; • Requer alta temperatura de funcionamento e condutores iónicos de cerâmica.

3.3.1. Fundamentos teóricos da eletrólise da água

Quando uma determinada quantidade de corrente elétrica passa através de um reservatório de água, dá-se a fissura da molécula em hidrogénio e oxigénio, ambos no estado gasoso. A este processo chama-se eletrólise da água e é traduzido matematicamente pela equação (2).



A água é um mau condutor elétrico. Deste modo, para que se possa otimizar o processo de eletrólise e se use a menor quantidade de corrente elétrica possível, adicionam-se ácidos e/ou bases à água. Num eletrolisador alcalino, hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) na reação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) são as soluções mais usuais. A solução fica dividida em iões positivos e negativos que prontamente conduzem a eletricidade numa solução aquosa ao passarem de um eletrodo para outro [7]. O processo de eletrólise da água é representado pela figura 9.

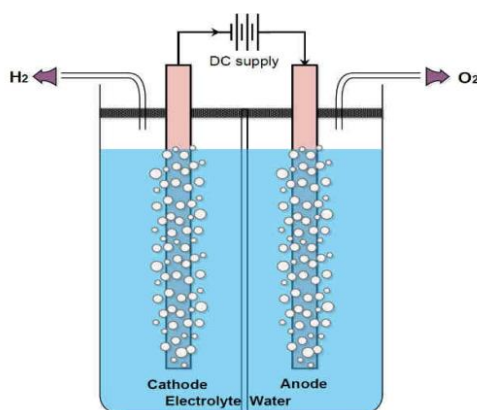


Figura 9 - Esquema da eletrólise da água [7]

O princípio geral para as 3 tecnologias existentes (alcalino, ácido, óxidos sólidos) é o mesmo. Quando uma elevada corrente é aplicada a uma célula eletroquímica na presença de água, os gases de hidrogénio e oxigénio borbulham em volta do cátodo e do ânodo, respetivamente.

Na tabela 2 pode observar-se as reações nos eletrodos, quer do hidrogénio, quer do oxigénio, bem como os limites de temperatura de funcionamento e o eletrólito responsável pelo transporte das cargas [7].

Tabela 2 - Reações químicas e temperaturas de funcionamento para diferentes tipos de eletrólise [7]

ELECTROLYSIS TECHNOLOGY	ALKALINE ELECTROLYSIS	MEMBRANE ELECTROLYSIS	HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS
Anode Reaction Oxygen Evolution Reaction (OER)	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Cathode Reaction Hydrogen Evolution Reaction (HER)	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
Charge Carrier	OH^-	H^+	O^{2-}
Operating Temperature Range	40 – 90 °C	20-100 °C	700- 1000 °C

3.3.2. Tipos de eletrólise

Existem diferentes tipos de processo de eletrólise: a eletrólise Alcalina (AWE – *Alcalyne Water Electrolysis*), a eletrólise por *Polymer/Proton Electrolyte Membrane* (PEM) e a eletrólise de água a alta temperatura (óxidos sólidos). Estes tipos de eletrólise são apresentados de seguida.

- **Eletrólise AWE**

A produção de hidrogénio a partir de eletrólise alcalina é uma das mais favoráveis para o ambiente pois combina fontes renováveis de energia com emissões zero de dióxido de carbono. Este tipo de eletrólise é uma tecnologia aplicada há largos anos, mas continua a ser uma das mais fáceis e simples. No entanto, como referido anteriormente, esta técnica necessita de uma elevada quantidade de energia fornecida, elevado custo de instalação e manutenção, tem pouca durabilidade e debilidades a nível de segurança. Neste tipo produção de hidrogénio, o eletrólizador alcalino decompõe a água no cátodo em hidrogénio e iões hidróxido (reações apresentadas na figura 10). Os iões hidróxido migram através do eletrólito e de uma membrana, descarregando no ânodo para permitirem a libertação do oxigénio lá presente. O eletrólito, nesta situação, trata-se de uma solução aquosa que contém hidróxido de sódio e hidróxido de potássio numa concentração entre os 20 e os 40%. A temperatura de funcionamento está entre os 343 e os 363 K e a pressão até 3 MPa [7].

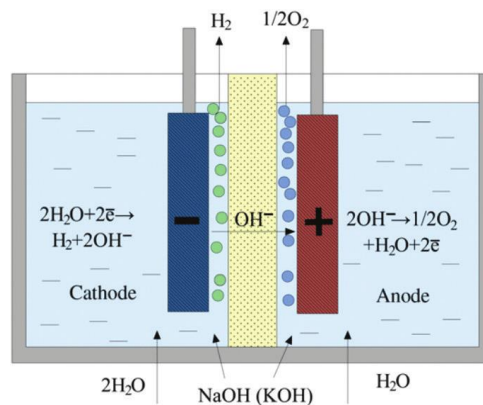


Figura 10 - Esquema de uma célula alcalina de eletrólise [8]

Esta célula é composta por um diafragma que separa o ânodo do cátodo e é feito por materiais cerâmicos e microporosos, como por exemplo a Polissulfona. Estão também presentes elétrodos (ânodo e cátodo) onde o hidrogénio e o oxigénio se fixam e separam. O cátodo é o elétrodo numa célula eletroquímica onde se dá a redução, sendo que as cargas positivas, normalmente, movem-se para o cátodo. Num dispositivo que consome energia, o cátodo é positivo. As cargas negativas movem-se para o ânodo.

Um outro elemento bastante importante é o eletrocatalisador pois aumenta a eficiência do processo de eletrólise da água uma vez que a cinética das reações de oxidação-redução que acontecem no eletrolisador são potenciadas pela presença deste elemento [7].

No capítulo da inovação e desenvolvimento, esta técnica, sendo antiga, tem vindo a sofrer alterações. Uma das alterações que tem vindo a mudar o processo de eletrólise alcalina reside no material constituinte dos elétrodos. A figura 11 mostra a comparação de funcionamento de dois determinados elétrodos, tendo em conta a densidade de corrente, a intensidade da mesma e o material que constitui o elétrodo. Podemos concluir com a análise da mesma que o melhor elétrodo a utilizar seria o B pois consegue a mesma densidade de corrente que o A usando células com tensão elétrica inferior.

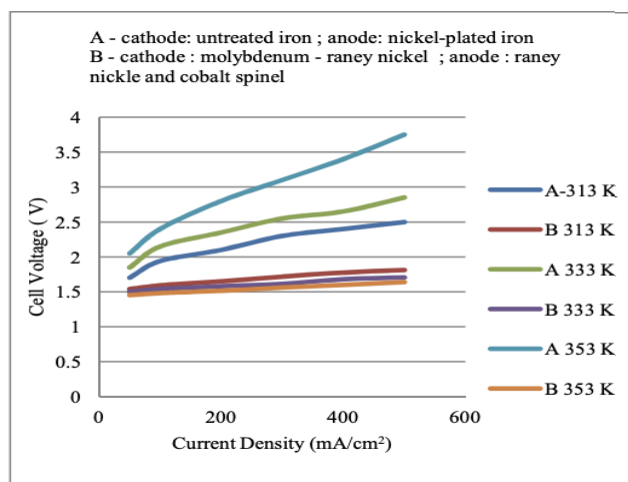


Figura 11 - Comparação entre dois tipos de elétrodos [21]

- **Eletrólise PEM**

Com a intenção de inovar no desenvolvimento de métodos para a eletrólise da água, no sentido de se poder produzir hidrogénio de uma forma mais eficiente, a empresa General Electric desenvolveu o primeiro eletrolisador com um eletrólito polimérico.

Após essa inovação, Grubb usou uma membrana de poliestireno sulfatado que funcionava como eletrólito no desenvolvimento desta tecnologia, denominada então de PEM. Nestas células, apenas água não ionizada e sem qualquer aditivo é aceite, sendo que as reações de oxidação e redução que se dão nos eletrólitos são as mesmas apresentadas na introdução deste subcapítulo, na tabela 2 [7].

Este tipo de eletrólise é muito vantajoso, em comparação com o processo de AWE, uma vez que necessita de menos espaço, o dispositivo é mais leve e o processo é mais ecológico. O hidrogénio produzido tem um maior índice de pureza, menor consumo de potência e funciona a pressões mais elevadas. Para além disso, a condutividade dos prótons é alta, bem como a segurança e fácil manutenção do processo. Para este método de eletrólise e produção de hidrogénio, a eficiência é tida como próxima de 99%. Os

requisitos dos eletrolisadores PEM são: elevada condutividade iónica; boa estabilidade mecânica, química e térmica; baixa permeabilidade gasosa [7].

Os componentes de um eletrolisador PEM são, então: *Membrane Electrode Assembly* (MEA), da qual fazem parte a membrana e os eléctrodos ânodo e cátodo com eletrocatalisador; camada de gás difusor; pratos bipolares. Na figura 12 pode-se ver o esquema da célula, onde temos as duas meias-células separadas pela membrana. O gás difusor é usado para permitir a corrente eléctrica para circular entre os dois pratos bipolares e os eléctrodos. Os pratos são bons condutores eléctricos e ajudam a transportar água para o ânodo e retira o oxigénio e o hidrogénio para fora da célula. Estes são normalmente constituídos por titânio ou aço inox revestido.

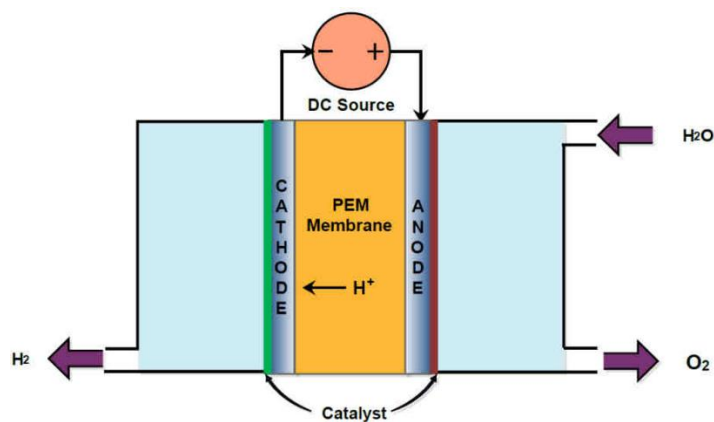


Figura 12 - Esquema de funcionamento de eletrolisador PEM [21]

Em relação à inovação e desenvolvimento, continuam a existir muitos estudos no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais para o catalisador, eléctrodos e ainda alterações possíveis ao próprio processo. A possível utilização de filmes constituídos por nano partículas está a ser estudada, uma vez que permite a redução total de custos, o aumento da durabilidade dos eléctrodos e da resistência da corrosão [7].

- **Eletrólise de água a alta temperatura (óxidos sólidos)**

Este processo de formação de hidrogénio é favorável devido à termodinâmica envolvida em todo o decorrer do mesmo. A uma determinada temperatura elevada, a energia eléctrica fornecida ao processo diminui significativamente ao mesmo tempo que o calor fornecido ao sistema aumenta. Esta temperatura elevada permite também o aumento da condutividade iónica do eletrólito e o rácio de reações eletroquímicas entre as superfícies dos eléctrodos. Esta calor pode ser resultado do calor desperdiçado

pelos processos de produção de energia nuclear, solar, geotérmica, fóssil, ou seja, a partir de qualquer processo envolvido em elevadas gamas de temperatura [7].

A figura 13 demonstra que à medida que a temperatura do processo de eletrólise aumenta, o calor fornecido ao sistema aumenta e a energia elétrica fornecida diminui. Em maio de 2009, Jason C. Ganley realizou uma experiência em que foram utilizados eletrólitos de hidróxido de potássio e água destilada [21]. A experiência foi realizada à pressão atmosférica, pressão elevada e a diferentes gamas de temperatura (desde 35 °C até 400 °C).

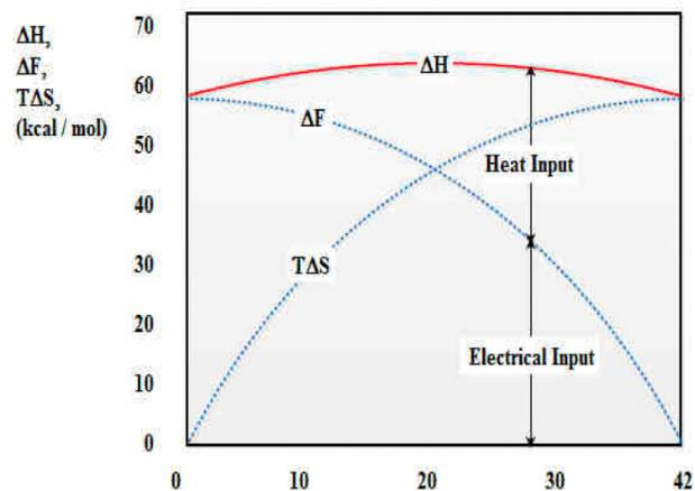


Figura 13 - Efeito do aumento da temperatura no calor e eletricidade fornecidos [21]

O resultado obtido foi que a eficiência aumentava com o aumento de temperatura e a necessidade de fornecer energia elétrica diminui com o aumento do calor fornecido. Posto isto, os valores onde o processo foi mais eficiente situavam-se à temperatura de 400 °C e à pressão de 8,7 MPa [7].

3.3.3. Comparação dos processos de eletrólise

A tabela 3 resume e compara os três processos de eletrólise acima mencionados, comparando as vantagens e desvantagens de cada um dos tipos de eletrólise.

Tabela 3 - Comparação entre os processos de eletrólise [7]

TECNOLOGIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
ELETRÓLISE AWE	Tecnologia antiga, mas bem estabelecida; Custos reduzidos e processo eficaz; Longa durabilidade; 70% eficiência.	Baixa massa volúmica de corrente; Baixa pureza dos gases; Eletrólito líquido e corrosivo; Baixa dinâmica de operação; Baixa pressão de funcionamento.
ELETRÓLISE PEM	Elevada massa volúmica de corrente; Elevada eficiência voltaica; Design compacto; Elevada pureza do gás; Resposta rápida do sistema.	Elevado custo de componentes; Ambiente ácido e corrosivo; Baixa durabilidade, em comparação com outros processos; Membrana limitada e cara.
ELETRÓLISE A ALTA TEMPERATURA	100% eficiência; Elevada pressão de funcionamento; Eficiência termal supera os 100% na presença de vapor quente.	Baixa durabilidade devido ao elevado calor; Uso de cerâmicas; Design do sistema com grandes dimensões.

3.4. Células de combustível

As células de combustível (da designação em inglês FC - *Fuel Cells*) convertem energia química em energia elétrica. Dentro destas células dá-se uma reação eletroquímica que combina um combustível, neste caso o hidrogénio, com um agente oxidante, oxigénio. O hidrogénio usado nesta reação provém de um dos métodos de produção abordados no subcapítulo anterior. O oxigénio é captado do ar e pode ser também obtido, tal como o hidrogénio, na eletrólise da água. Uma célula de combustível é constituída por dois elétrodos e entre estes está presente um eletrólito que tem como objetivo permitir a passagem dos iões hidrogénio, hidróxido e oxigénio passarem de um elétrodo para outro.

Para além da produção de energia elétrica, dá-se a produção de água e calor que pode ser aproveitado em alguns tipos de células de modo a aumentar o rendimento das mesmas.

Resumidamente, uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte, de forma contínua, energia química em energia elétrica desde que lhe esteja sempre a ser fornecida um combustível e um oxidante [9]. O princípio de funcionamento é apresentado a figura 14.

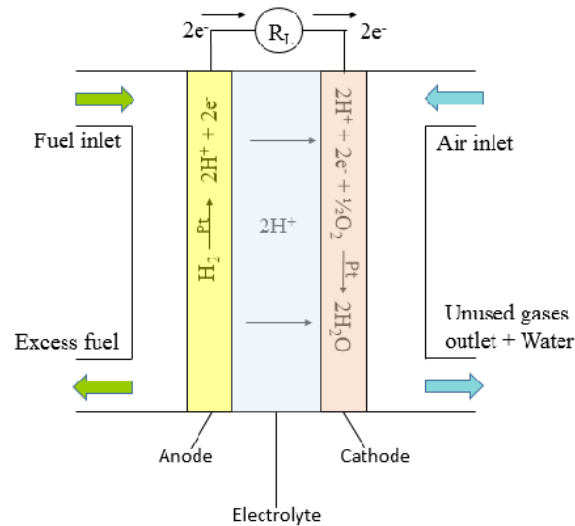


Figura 14 - Esquema de funcionamento de uma célula de combustível [34].

3.4.1. Funcionamento das células de combustível

As células de combustível funcionam com base numa redução oxidação-redução em que o oxigénio presente no ar é o oxidante e o hidrogénio é o redutor. Nesta reação, há libertação de energia química que é convertida em energia elétrica através de uma reação eletroquímica.

As reações variam consoante o tipo de célula combustível a ser utilizada. Para exemplificar o princípio de funcionamento usa-se uma célula constituída por um eletrólito ácido pois é mais simples e mais comum nos sistemas onde estas estão inseridas. No ânodo de uma célula de combustível de eletrólito ácido o hidrogénio é ionizado libertando íões hidrogénio e eletrões.

Esta reação liberta energia [9]. No cátodo, os eletrões libertados reagem com o oxigénio e com os íões hidrogénio provenientes do eletrólito, formando água pura. As reações de oxidação-redução estão presentes na figura 15.

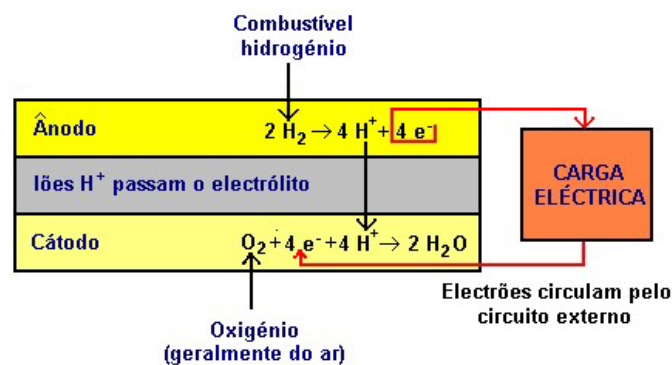


Figura 15 - Reações e fluxos de carga numa célula de combustível de eletrólito ácido [19]

No caso de uma célula de combustível de eletrólito alcalino a reação global é a mesma, mas no ânodo os iões hidróxido reagem com o hidrogénio e libertam energia e eletrões com fabrico de água pura, conforme demonstra a figura 16. No cátodo os eletrões vindos do ânodo e a água reagem com o oxigénio e formam novos iões hidróxido. Embora a água seja consumida pelo cátodo, a sua produção no ânodo é duas vezes superior no que diz respeito ao ritmo de produção, não existindo escassez da mesma.

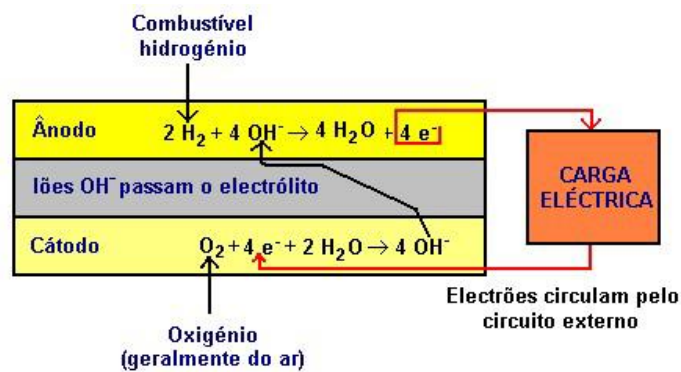


Figura 16 - Reações e fluxos de carga numa célula de combustível de eletrólito alcalino [19]

3.4.2. Constituição das pilhas de células de combustível

Para que seja possível a formação de uma pilha de combustível, é feita uma associação em série de células de combustível, tendo em conta que cada célula produz, aproximadamente, 0,8 Volt. As células de combustível individuais são separadas por placas separadoras constituídas por metais resistentes à corrosão e são dispostas de modo que os reagentes entrem em contacto com os eléctrodos, ou seja, por um lado dá-se a introdução de hidrogénio, e perpendicularmente é inserido ar no eletrólito.

A área de contacto entre o gás, eléctrodo e eletrólito deve ser a maior possível para otimizar a produção de energia eléctrica. Para ultrapassar este problema, os eléctrodos têm uma estrutura porosa de forma que em ambos os lados deste os gases penetrem com facilidade dando-se, assim, o maior contacto possível. As camadas que constituem uma célula deste tipo podem ser visualizadas na figura 17.

As pilhas são geradoras eletroquímicos altamente eficientes e o seu princípio de funcionamento é mais simples que o de um gerador convencional de potência uma vez que a conversão de energia eléctrica em química é direta [9].

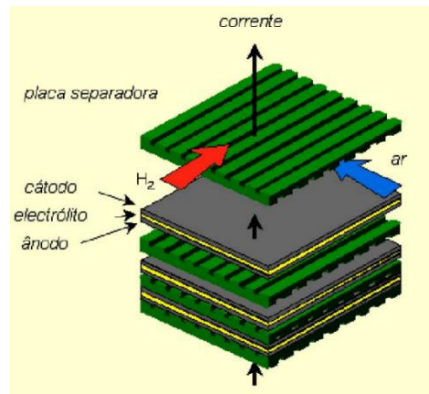


Figura 17 - Constituição de uma pilha de combustível [19]

3.4.3. Alimentação das pilhas de células de combustível

Na secção dedicada ao princípio de funcionamento das células de combustível foi referido que estas necessitam de oxigénio e hidrogénio para produzirem energia. O oxigénio pode ser extraído diretamente do ar ou do eletrólise da água, enquanto o hidrogénio pode ser obtido de um combustível ou também da eletrólise da água. Tendo em conta a dificuldade de armazenamento de hidrogénio, é aconselhável que este seja injetado diretamente de um processador de combustível externo que forneça um gás rico em hidrogénio para o correto funcionamento do sistema [9].

Os hidrocarbonetos presentes no combustível são decompostos num processador de combustível em hidrogénio e óxidos de carbono. No caso da eletrólise, a água é decomposta em hidrogénio e oxigénio. Este tipo de alimentação é conhecido como sendo convencional uma vez que a maioria das células de combustível retiram o hidrogénio necessário ao funcionamento das células do metano, sendo este extraído num processador externo. Para além desta tecnologia, há ainda uma conhecida como alimentação direta das células (DFC – *Direct Fuel Cells*) em que as pilhas trabalham com temperaturas mais elevadas e podem processar o combustível internamente e diretamente na superfície dos elétrodos. Com este sistema há um aumento do rendimento global do processo e também economia de espaço uma vez que se forma uma instalação mais compacta reduzindo o número de avarias e custo de manutenção [9].

3.4.4. Tipos de células de combustível: análise comparativa

Existem diversos tipos de células de combustível que diferem em algumas das suas características, tais como a temperatura a que operam, o tipo de eletrólito, os combustíveis, entre outras variáveis.

A tabela 4 compara os diversos tipos de células de combustível, considerando a temperatura de operação, o tipo de eletrólito, o combustível usado e o respetivo processamento, o tipo de oxidante, o portador de carga, o tipo de catalisadores envolvidos, e parâmetros de desempenho das células de combustível, nomeadamente, o rendimento elétrico, o rendimento eletrotérmico. São também listados diferentes tipos de aplicações.

Tabela 4 - Análise comparativa dos diferentes tipos de células de combustível [9]

TIPO DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)	MEMBRANA DE TROCA DE PROTÕES (PEMFC)	CARBONATOS FUNDIDOS (DFC)	ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC)	ALCALINAS (AFC)	ALIMENTAÇÃO DIRETA DE METANOL (DMFC)
Temperatura de operação (°C)	150-205	70-90	650	1000	65-220	80-130
Eletrólito	Ácido Fosfórico	Polímero	Sais de carbonatos fundidos	Cerâmico	Hidróxido de Potássio alcalino	Polímero sólido alcalinos ou ácidos
Combustíveis	H ₂	H ₂	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂	CH ₃ OH
Processamento de combustível	Externo	Externo	Interno/Externo	Interno/Externo	Externo	Interno
Sensibilidade à pureza do hidrogénio	n/a	Elevada	Baixa	Baixa	Alta	n/a
Oxidante	O ₂ /Ar	O ₂ /Ar	CO ₂ /O ₂ /Ar	O ₂ /Ar	O ₂	O ₂ /Ar
Portador de carga	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻	OH ⁻	H ⁺
Catalisadores	Platina	Platina	Níquel	Perovskites	Platina	Platina
Rendimento elétrico (PCI)	40%	40-50%	50%	60%	70%	40%
Rendimento eletrotérmico	85%		80%	80%		
Aplicações	Escritórios, escolas, aeroportos, hospitais, edifícios de saúde e aplicações em transportes	Aplicações automóveis e câmaras de vídeo	Produção de eletricidade em grandes unidades fixas (cogeração)	Estações remotas de energia, centrais de cogeração de pequena e grande escala, sistemas de comunicação remotos	Transporte aeroespacial	Centrais geradoras de energia elétrica e sistemas que necessitam de elevada quantidade de energia

A figura 18 representa o esquema de uma célula de combustível integrada com um processador de combustível com a entrada de combustível e ar no sistema e a saída de gases, calor e água e corrente alternada.

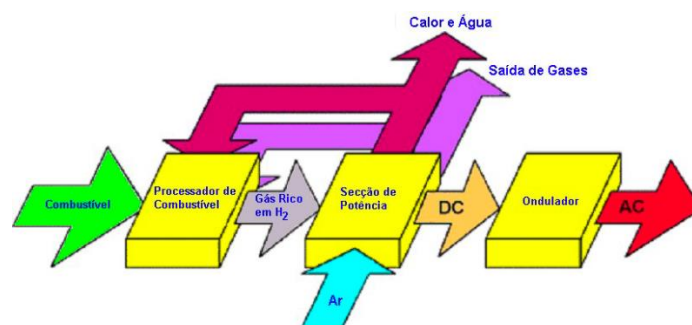


Figura 18 - Esquema de uma pilha de combustível integrada com um processador de combustível [19]

De acordo com a temperatura de funcionamento, é possível comparar, na tabela 5, a dimensão típica, bem como as vantagens e desvantagens desse funcionamento ser feito a média-baixa ou alta temperatura.

Tabela 5 - Classificação dos grupos de desenvolvimento dos principais tipos de células, com base na temperatura de funcionamento [9]

	PILHAS DE COMBUSTÍVEL DE BAIXA E MÉDIA TEMPERATURA (<250 °C)	PILHAS DE COMBUSTÍVEL DE ALTA TEMPERATURA (>600 °C)
TECNOLOGIAS APLICÁVEIS	AFC PAFC PEM	MCFC SOFC
DIMENSÃO TÍPICA	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento e com potências até 250 kW 	<ul style="list-style-type: none"> • A maioria dos equipamentos em desenvolvimento têm potências na ordem de 2 MW, mas também se desenvolvem unidades com menos de 1 MW
VANTAGENS	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento elevado • Emissões reduzidas • Arranque rápido • Redução de custo de produção 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento muito elevado • Emissões reduzidas • Processamento de combustível simples • Não usa catalisadores • Não danificáveis por CO • Potências mais elevadas
DESvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Potencial de cogeração limitado • Processamento de combustível limitado • Mais sensíveis ao CO • Catalisadores de metais preciosos • Custo elevado (PAFC) 	<ul style="list-style-type: none"> • Mercado limitado à produção de eletricidade • Complexidade de sistemas híbridos

3.5. Armazenamento de Hidrogénio

O hidrogénio exibe o maior valor de capacidade térmica mássica de todos os combustíveis químicos existentes. Para além disso, este elemento é regenerativo e bom para o ambiente, havendo duas razões

para ser compreensível o não estabelecimento do hidrogénio como maior combustível utilizado nos dias de hoje: primeiramente, o hidrogénio é apenas um transportador de energia e, apesar de ser o elemento mais abundante do universo, o hidrogénio tem de ser produzido uma vez que na Terra ele só existe na forma de água e hidrocarbonetos. Isto implica que é necessário pagar-se para que haja produção de hidrogénio. A segunda dificuldade reside na sua baixa temperatura crítica de 33 K [10]. Desta forma, existem três métodos de armazenamento de hidrogénio:

- Cilindros com hidrogénio gasoso a alta pressão (até 800 bar);
- Hidrogénio líquido em tanques criogénicos (21 K);
- Armazenamento de hidrogénio em estado sólido.

3.5.1. Cilindros com hidrogénio gasoso a alta pressão

O sistema mais comum de armazenamento de hidrogénio é em cilindros de alta pressão a cerca de 200 bar. Recentemente, foram desenvolvidos novos cilindros leves de materiais compósitos, capazes de armazenar hidrogénio pressurizado a 800 bar, atingindo este uma massa volúmica volumétrica de 36 kg/m³, aproximadamente metade da massa volúmica registada à temperatura de ebulição.

Para se realizar este tipo de armazenamento, é necessário dimensionar o cilindro, nomeadamente a sua espessura de parede. Este valor pode ser calculado a partir da equação (3):

$$\frac{dw}{do} = \frac{\Delta p}{2\sigma_v + \Delta p} \quad (3)$$

em que dw é a espessura da parede do cilindro, do é o diâmetro exterior do reservatório, Δp é a variação limite de pressões possível dentro do cilindro e σ_v a tensão admissível do material que pode variar entre 50 MPa, para um reservatório de alumínio ou 1100 MPa, para um cilindro elaborado a partir de um aço de alta qualidade.

A figura 19 apresenta o rácio entre a espessura do cilindro e a espessura do mesmo, em função da pressão a que o hidrogénio gasoso se encontra e a massa volúmica volumétrica. Este gráfico foi elaborado para um reservatório de aço inoxidável com uma tensão admissível de 460 MPa.

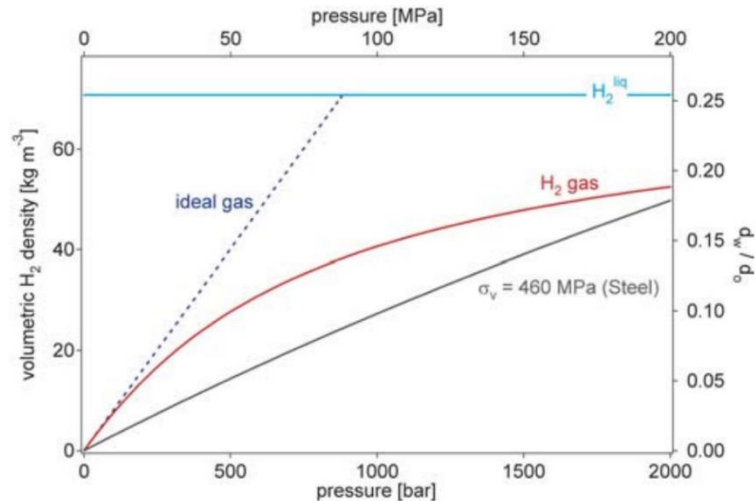


Figura 19 - Rácio espessura/diâmetro exterior do armazenamento tendo em conta a massa volúmica do hidrogénio com uma tensão admissível de 460 MPa [22]

A interpretação desta figura permite concluir que para um diâmetro exterior fixo do cilindro, a espessura deste tem de aumentar conforme se verificar o aumento da pressão a que irá estar armazenado o gás bem como a massa volúmica do mesmo. Quanto maior for a massa volúmica e a pressão de armazenamento, para um mesmo diâmetro exterior de cilindro, a espessura terá de ser superior, numa relação não linear. Com o aumento da massa volúmica e da pressão do hidrogénio o quociente entre a espessura e o diâmetro do armazenamento vai aumentando e tende para a constância no rácio de 0,2 [10].

A segurança destes reservatórios é algo que preocupa, quando este se verifica em regiões habitacionais. Atualmente, os depósitos são constituídos por três camadas: um *liner* polimérico, uma fibra de carbono entrelaçada e a camada metálica superficial. A indústria estabeleceu o limite de 700 bar para um cilindro, que terá uma massa de 110 kg (tara do cilindro) e uma massa volúmica de 30 kg/m³.

3.5.2. Hidrogénio líquido em tanques criogénicos

O hidrogénio é armazenado na sua fase líquida a 21,2 K, à pressão ambiente. Embora o armazenamento na fase gasosa a alta pressão seja o mais comum, o armazenamento líquido tem ganho cada vez mais maturidade processual. No entanto, com este método é difícil atingir o ponto de condensação do hidrogénio e manter o elemento na fase líquida. O processo de condensação mais utilizado para se armazenar o hidrogénio no seu estado líquido é promovido pela Linde e assenta em quatro estágios:

- Compressão: a pressão aumenta à temperatura ambiente;

- Troca de calor: o gás é arrefecido até ao valor de -195 °C (78 K). Este arrefecimento é promovido por azoto líquido à temperatura anteriormente referida;
- O gás expande numa válvula aceleradora e é gerado e extraído hidrogénio líquido;
- O gás remanescente é reciclado e aquecido antes de voltar a entrar no compressor.

O processo de liquefação descrito na figura 20 necessita que lhe seja fornecido 30 a 40% do *Low Heating Value* (LHV) do hidrogénio que é cerca de $33,33\text{ kWh/kg}$. O hidrogénio líquido tem de ser armazenado em tanques isolados a vácuo e normalmente está dividido em duas partes separadas por uma membrana onde existe um fluido criogénico, tal como o azoto líquido. Cerca de 2% do hidrogénio é perdido por dia e este facto aumenta o risco inflamável do local de armazenamento [11].

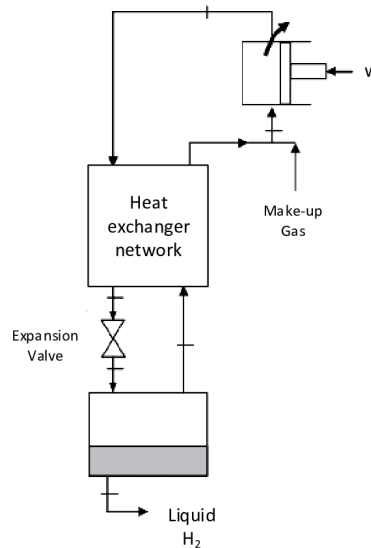


Figura 20 - Método da Linde para liquefação do hidrogénio [36]

Em relação ao tanque criogénico, há algumas limitações que este apresenta em relação aos materiais constituintes e pressão de funcionamento. Estes tanques devem ter um *liner* interno de aço inoxidável ou alumínio e um revestimento composto por aço ao carbono. O seu peso total deve situar-se entre 50-60 kg (tara) e a sua pressão máxima de funcionamento situa-se nos 6 bar.

O reenchimento destes tanques é efetuado através de tubagens termostáticas, sendo este um dos fatores que torna mais complicado o armazenamento líquido ao invés do gasoso de alta pressão. É também possível uma crio-compressão do hidrogénio, sendo que em termos volumétricos são obtidos resultados semelhantes, mas as perdas por evaporação são inferiores.

3.5.3. Armazenamento de hidrogénio em estado sólido

O armazenamento do hidrogénio no estado sólido pode verificar-se em dois contextos diferentes: armazenamento em hidretos metálicos e em materiais carbónicos.

Iniciando o estudo pelos hidretos metálicos que armazenam hidrogénio, convém referir que estes são compostos que têm hidrogénio “armadilhado” e armazenado nos seus espaços intersticiais a pressões moderadas. Para retirarmos o hidrogénio destes compostos, é necessário um processo químico que contém duas fases: adsorção e dessorção. A primeira consiste na colocação do hidreto a baixa temperatura, entre 20 e 90 °C e a uma pressão entre 30 e 50 bar. Estas condições vão criar adsorção, ou seja, o hidrogénio armazenado no hidreto vai formar uma película superficial em torno do metal, ou seja, um filme de hidrogénio. Na segunda fase, na dessorção, eleva-se a temperatura a que o hidreto está sujeito e reduz-se a pressão a valores próximos de 1 bar, fazendo com que a película se desconecte do metal, sendo libertado hidrogénio. Este processo apresenta vantagens e desvantagens. Os pontos fortes relacionam-se com a segurança e estabilidade do armazenamento, uma vez que os valores de temperatura e pressão requeridos são valores “seguros”. As desvantagens residem no elevado custo e na necessidade de um hidrogénio altamente puro para armazenamento.

O tipo de metal que constitui o hidreto influencia o armazenamento, na medida em que metais como por exemplo o magnésio conseguem armazenar mais hidrogénio e são mais económicos. Em contrapartida necessitam de muito calor fornecido para libertar o hidrogénio. Pelo contrário, o Lítio liberta hidrogénio a baixa temperatura, mas apresenta o contra de baixa capacidade de armazenamento [12]. A influência da temperatura nas reações está representada na figura 21.

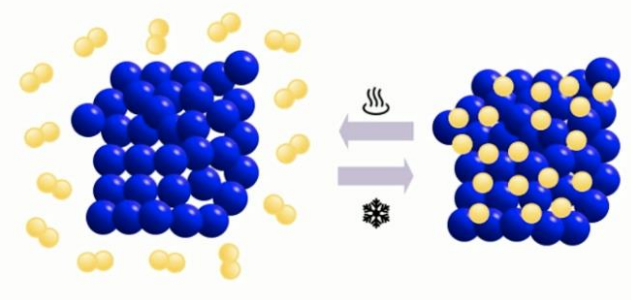


Figura 21 - Influência da temperatura fornecida no armazenamento em hidretos metálicos [24]

Por outro lado, o hidrogénio pode ser armazenado em materiais carbónicos, que traz vantagens económicas relacionadas com os custos de compressão, uma vez que o hidrogénio é retirado do composto a 100 bar, mas o seu armazenamento é mais eficiente e melhor se a temperatura for reduzida, ou seja, o investimento em tanques criogénicos é um investimento inicial algo elevado.

Em materiais carbónicos, o hidrogénio tem uma massa volúmica gravimétrica de 2%, desconecta-se a 100 bar e a - 80 °C e a sua massa volúmica volumétrica é de 20 kg/m³. Os materiais carbónicos podem ser nanotubos de carbono ou nanofibras. Em relação aos nanotubos, estes têm uma elevada área por unidade, pouca macroporosidade e microporosidade uniforme, elevada condutividade térmica, adsorve até 10% do seu peso e armazenam hidrogénio a 40/50 bar. As nanofibras possuem as mesmas características e apenas se diferenciam na capacidade percentual de adsorção que se situa nos 0,1% do seu peso [12].

3.5.4. Comparação dos tipos de armazenamento

A tabela 6 permite comparar as diferentes tecnologias de armazenamento de hidrogénio, tendo em conta as vantagens e desvantagens de cada um deles, considerando os diferentes tipos de armazenamento.

Tabela 6 - Comparação dos tipos de armazenamento de hidrogénio [12]

TIPO DE ARMAZENAMENTO		VANTAGENS	DESVANTAGENS
GÁS COMPRIMIDO		Tecnologia antiga Alta massa volúmica	Pouco seguro Custos compressão
LÍQUIDOS CRIOGÉNICOS		Alta massa volúmica Pureza	Custos liquefação Perdas gasosas
COMPOSTOS SÓLIDOS	METÁLICOS	Alta massa volúmica Segurança	Presença de impurezas
	CARBÓNICOS	Alta massa volúmica Baixos custos futuros	Custos de compressão e arrefecimento Complexidade do processo

4. O ABASTECIMENTO VEICULAR DE HIDROGÉNIO

O abastecimento de hidrogénio em veículos ligeiros e pesados é, desde 2010, estudado, melhorado, simulado e normalizado pela *Society of Automotive Engineers* (SAE). Em 2010, foi publicada pela SAE a TIR J2601, norma que define os protocolos de abastecimento de hidrogénio gasoso em veículos ligeiros e pesados. A evolução do protocolo está representada na figura 22. Quatro anos depois, após um intenso período de desenvolvimento com simulações e testagens no terreno são publicadas três novas versões: J2601-3 – *Fueling Protocol for Gaseous Hydrogen Powered Industrial Trucks*, ou seja, protocolos de abastecimento em camiões pesados; J2601 (2014) – com a introdução do protocolo standard baseado em tabelas; J2601-2 - *Fueling Protocol for Gaseous Hydrogen Powered Heavy Duty Vehicles*.

Em 2016, a mecânica computacional introduz um protocolo, sendo acrescentada à J2601, um protocolo baseado na termodinâmica e modelação matemática para uma maior eficiência aquando do abastecimento. Mais recentemente, em 2020, foi lançada uma nova edição para clarificar e estender os protocolos de forma a facilitar os abastecimentos de H70 (hidrogénio a 700 bar – carros ligeiros) em depósitos com capacidade acima de 10 kg de hidrogénio [13].

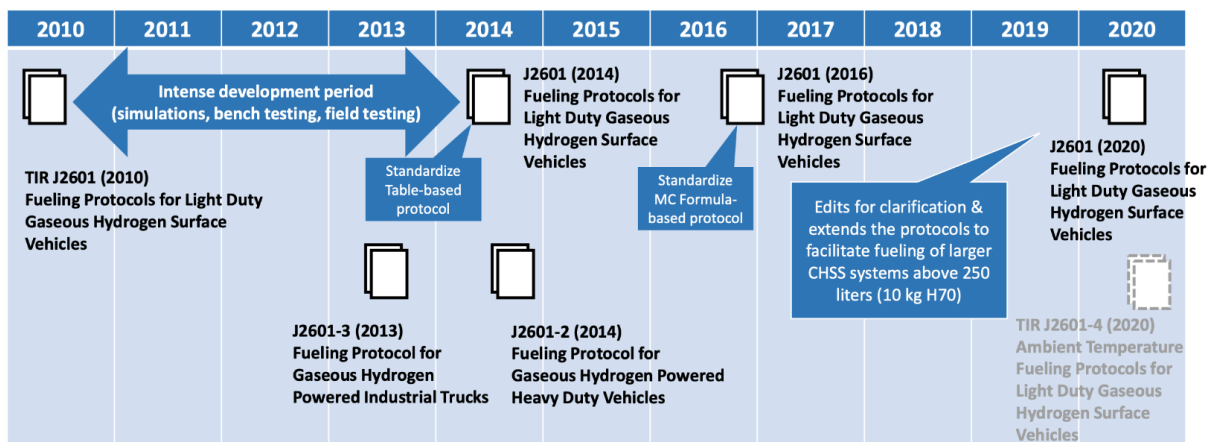


Figura 22 - História da TIR J2601, publicada pela SAE [29]

4.1. Protocolos de abastecimento – SAE J2601

A SAE desenvolveu o protocolo de abastecimento de veículos ligeiros e pesados para assegurar que este processo é seguro e para maximizar a performance de abastecimento. Este protocolo determina as condições a que o *dispenser* deve abastecer para assegurar um abastecimento seguro e rápido.

Para que possa ser aplicado, o posto deve estar equipado com o equipamento necessário para controlar o processo de enchimento do tanque do veículo.

A pressão de abastecimento depende três fatores:

- Temperatura de *precooling* do hidrogénio no *dispenser*;
- Volume do tanque do veículo e a pressão inicial;
- Temperatura ambiente.

Tipicamente, o *dispenser* está conectado a uma unidade de armazenamento de alta pressão que assegura a pressão máxima necessária para o abastecimento. O SAE J2601 define limites de segurança e performance para o sistema de armazenamento do veículo, e esses limites são:

- Temperatura mínima do hidrogénio: - 40 °C;
- Temperatura máxima do hidrogénio: 85 °C;
- Pressão mínima no *dispenser*: 0,5 MPa = 5 bar;
- Pressão máxima no *dispenser* (70 MPa pressão nominal de trabalho): 87,5 MPa = 875 bar;
- Caudal máximo: 60 g/s.

A performance desejada pelos desenvolvedores do protocolo garante ao consumidor um abastecimento no intervalo de 3 minutos a 700 bar num posto T40, ou seja, capaz de pré-arrefecer o hidrogénio a - 40 °C. Esta situação permite atingir um estado de abastecimento entre os 90 e os 100% da capacidade do veículo, à pressão nominal de trabalho (NWP) e à temperatura ambiente de 15 °C. De acordo com o protocolo, a interface veículo/posto pode ser efetuada com ou sem recurso a comunicação entre ambos:

- **Abastecimento com comunicação** – o veículo fornece parâmetros do depósito, tais como pressão e temperatura, via comunicação elétrica, ao longo do abastecimento;
- **Abastecimento sem comunicação** – o veículo fornece ao posto a pressão do tanque apenas durante o abastecimento [14].

4.1.1. Limites do protocolo

Para que o protocolo SAE J2601 seja usado existem premissas específicas do abastecimento que têm de ser cumpridas. Em relação aos veículos ligeiros, e tendo em conta a sua NWP de 700 bar, a capacidade de armazenamento de hidrogénio presente neste veículo apenas pode ter entre 2 e 10 kg. A temperatura ambiente tem de ser entre - 40°C e 50 °C, sendo que durante o abastecimento a temperatura do hidrogénio não pode ser inferior a - 40°C nem superior a 85 °C, em qualquer momento do abastecimento.

No início do abastecimento, a pressão inicial no tanque tem de se situar-se entre 5 bar e a sua pressão nominal de trabalho do veículo (700 bar – ligeiros; 350 bar – pesados). Finalmente, o caudal mássico de hidrogénio a abastecer não pode ultrapassar as 60 g/s.

No caso do abastecimento com comunicação, a temperatura e pressão do depósito do veículo são monitorizadas ao momento para que seja possível o controlo do processo, impedindo ultrapassagens dos limites estabelecidos e referidos anteriormente. Se a temperatura do depósito atingir a temperatura máxima de armazenamento de hidrogénio comprimido ou se a pressão do depósito atingir um valor 1,25 vezes superior à NWP, o abastecimento é imediatamente interrompido [14].

No que diz respeito aos veículos pesados, e à SAE J2601-2, a NWP é de 350 bar. Em contraste com os veículos ligeiros, os veículos pesados possuem mais espaço para os depósitos de hidrogénio. Tendo em conta este fator, 35 kg de hidrogénio a 350 bar equivale a uma autonomia semelhante a um veículo pesado a gasolina. Esta diferença de NWP entre veículos ligeiros e pesados pode ser efetuada recorrendo a este exemplo verificado nas figuras 23 e 24. Num tanque de 125 litros, à temperatura de 0 °C e pressão de 700 bar, recorrendo à ferramenta *Hydrogen – System Mass Calculator da CMB Tech*, obtemos uma massa de hidrogénio de 5,078 kg. No mesmo tanque, à mesma temperatura, mas à pressão de 350 bar, a massa obtida é de 3,134 kg. Tendo em conta que um pesado consegue transportar 5 vezes o volume possível para um ligeiro, à pressão de 350 bar, um pesado pode transportar assim cerca de 15,67 kg, em 5 depósitos de 125 litros de capacidade cada.

Visto que o espaço disponível num ligeiro para armazenamento de hidrogénio é reduzido, é necessário aumentar a pressão a que o gás é armazenado de forma a aumentar a massa disponível no sistema. Como a compressão aumenta a temperatura, é necessário, no abastecimento de veículos ligeiros, a inserção de um *chiller* no dimensionamento do posto para que a temperatura máxima admissível no tanque à pressão de 700 bar não seja superada.

Pressure: 350 Bar(a)
Enter a value between 1 bar(a) and 1000 bar(a)

Temperature: 0 °C
Enter a value between -255°C and 125°C

Add volume to calculate the Overall System Mass

Volume: 125 Litres
Choose an amount of litres to calculate the Overall System Mass

Calculate

H₂ Density: 25.076 kg/m³
Overall system mass: 3.134 kg

Figura 23 - Massa do sistema a 350 bar

Pressure: 700 Bar(a)
Enter a value between 1 bar(a) and 1000 bar(a)

Temperature: 0 °C
Enter a value between -255°C and 125°C

Add volume to calculate the Overall System Mass

Volume: 125 Litres
Choose an amount of litres to calculate the Overall System Mass

Calculate

H₂ Density: 40.627 kg/m³
Overall system mass: 5.078 kg

Figura 24 - Massa do sistema a 700 bar

4.1.2. Método “*LookUp Table*”

Este método controla a evolução da pressão do hidrogénio durante o processo de abastecimento baseando-se na pressão e temperatura ambiente e no tanque do veículo. Este método, como o nome indica, recorre a valores tabelados, mais precisamente a 44 tabelas individuais que especificam aumentos de pressão tendo em conta vários dados de entrada:

- Capacidade do tanque do veículo (2 a 4 kg, 4 a 7 kg e 7 a 10 kg);
- Tipo de sistema de abastecimento;
- Temperatura do hidrogénio ao abastecer (T40, T30 e T20);
- Pressão de abastecimento (H35 ou H70);
- Tipo de interface veículo-posto, com ou sem comunicação;
- A temperatura de saída do *dispenser*.

Estas tabelas foram desenvolvidas recorrendo a ensaios termodinâmicos, tendo sido validados e simulados em situações reais e monitorizadas. Neste método, a temperatura ambiente define o índice de rampa de pressão médio (APRR), enquanto a pressão inicial e a temperatura ambiente, em conjunto, definem a pressão limite de abastecimento. A figura 25 apresenta o exemplo da tabela *LookUp* para posto T40 com *nozzle* H70 para um tanque com 4 a 7 kg de capacidade.

		Top-Off Fueling Parameters				Target Pressure, P _{target} [MPa]															
		APRR [MPa/min]	Target Pressure P _{target} [MPa]	Target Pressure Top-Off [MPa]	Top-Off APRR [MPa/min]	Initial Tank Pressure, P ₀ [MPa]															
						0.5-5 (no interpolation)															
						0.5	2	5	10	15	20	30	40	50	60	70	>70				
Ambient Temperature, T _{amb} [°C]	>50	No Fueling				No Fueling															
	50	5.1	78.2	87.5	2.6	Top-Off Fueling	80.8	85.7	86.8	86.5	85.8	85.0	84.0	82.7	81.1	No Fueling					
	45	8.1	76.3	87.5	4.0		81.1	86.9	86.6	86.2	85.3	84.3	83.0	81.6	79.7						
	40	11.5	73.2	87.5	5.4		81.1	86.9	86.4	85.9	84.7	83.5	82.0	80.3	78.3						
	35	12.4	72.9	87.5	5.6		81.2	86.9	86.4	85.9	84.7	83.4	81.9	80.2	78.2						
	30	15.3	70.6	87.5	6.6		81.0	86.8	86.3	85.6	84.3	82.8	81.2	79.4	77.2						
	25	18.5	69.0	87.4	7.2		81.0	86.8	86.1	85.4	83.8	82.2	80.4	78.5	76.1						
	20	21.8	67.9	87.4	7.6		81.2	86.8	85.9	85.1	83.3	81.5	79.6	77.5	75.1						
	10	28.0	66.3	87.4	9.0		81.2	86.8	85.7	84.7	82.6	80.5	78.3	76.1	73.4						
	0	28.5	No Top-Off Fueling				78.4	84.6	86.8	85.6	84.4	83.1	80.6	78.1	75.6			73.1	No Fueling		
	-10	28.5					82.2	87.1	86.4	85.2	84.0	82.8	80.4	77.9	75.4			72.9			
	-20	28.5					86.0	86.8	86.1	84.9	83.7	82.4	80.0	77.6	75.1			72.7			
-30	28.5	86.8					86.5	85.7	84.5	83.3	82.1	79.6	77.2	74.9	72.5						
-40	28.5	86.5	86.2	85.4	84.2	83.0	81.8	79.3	77.0	74.6	72.3										
<-40	No Fueling																				

Figura 25 - Tabela *LookUp* para posto T40 com *nozzle* H70 para um tanque com 4 a 7 kg de capacidade [30]

Para sistemas sem comunicação, o protocolo mantém um APRR constante durante o abastecimento. Isto é válido para pressões iniciais acima dos 5 bar.

No que diz respeito aos sistemas comunicantes, o protocolo é semelhante ao que ocorre nos sistemas sem comunicação para pressões iniciais acima dos 50 bar. Contudo, para sistemas com pressão inicial entre 5 e 50 bar, a uma temperatura ambiente superior a 0 °C, o protocolo adota o *top-off fueling*. O *top-off fueling* consiste numa mudança de APRR aquando da chegada do sistema à pressão intermédia entre a inicial e a pressão limite. Os valores *top-off* APRR e as pressões de final de abastecimento aparecem no canto superior esquerdo das tabelas de comunicação [14].

O protocolo de abastecimento SAE J2601 consiste em três fases principais: início; controlo; fase final. A fase inicial consiste na garantia de uma conexão segura entre o *nozzle* e o veículo. Assim que a ligação é estabelecida, é enviado um sinal para verificar se não há qualquer erro na junção. Terminada esta verificação, é enviado um primeiro sinal de pressão ao tanque para definir a pressão inicial de abastecimento. De seguida, é enviado um segundo sinal para detetar possíveis fugas e estimar o volume do tanque. Estes dados são estimados com um erro de +/- 15%. Durante esta fase, o limite de transferência de massa de hidrogénio para o depósito é de 200 g. Através da temperatura ambiente, da pressão inicial do tanque, da temperatura de abastecimento e da condição do *dispenser* (quente ou frio), é selecionado o APRR correspondente aos dados medidos. O sistema realiza as interpolações necessárias para definir o APRR exato e a pressão limite de abastecimento. A fase inicial termina quando a massa de hidrogénio começa a ser transferida até ao depósito do veículo.

Segue-se a fase principal do abastecimento, em que a temperatura de pré-arrefecimento e os sinais enviados pelo veículo, se existentes, são monitorizados e o abastecimento continua segundo o APRR calculado na fase inicial.

A temperatura do hidrogénio ao ser abastecido no carro é um parâmetro importante para assegurar a segurança do processo de abastecimento, sendo esta monitorizada durante todo o tempo até ao enchimento do tanque. Esta monitorização permite prevenir o tanque de entrar em sobreaquecimento no caso de haver uma falha técnica. O posto deve atingir a temperatura de pré-arrefecimento congruente com o tipo de mangueira usada, nos primeiros 30 segundos de abastecimento. Por exemplo, para um veículo alimentado a H70 num posto T40, se a temperatura não atingir a temperatura de pré-arrefecimento dentro de 30 segundos, o abastecimento deve terminar caso não haja comunicação válida do veículo via sinal enviado.

Se houver um sinal de comunicação válido a partir do veículo, inicia-se um processo de queda de pressão e um novo APRR é calculado, denominado de FPRR – *Fallback Pressure Ramp Ratio*, através da equação (4):

$$FPRR = \frac{(p_{et} - p_1)}{\left[\frac{1}{APRR_{final}} \times (p_{et} - p_0) - t_{sf} \right]} \quad (4)$$

em que $APRR_{final}$ representa o APRR a partir da tabela de *fallback*; p_{et} representa a pressão à qual o *dispenser* termina o abastecimento a uma temperatura de pré-arrefecimento ligeiramente superior; p_1 é a pressão inicial do depósito do veículo no ponto de *fallback*; p_0 é a pressão inicial do depósito do veículo medida na fase de *startup*; t_{sf} é o tempo de abastecimento até ao ponto de queda.

A partir do momento em que o abastecimento se inicia, o posto controla as pressões às quais o *dispenser* está a debitar hidrogénio. Desde o início, são estabelecidos limites dentro dos quais a pressão do *dispenser* deve estar, ou seja, após a medição da pressão inicial e da pressão à qual o abastecimento irá terminar, é prevista uma queda da pressão à medida que o abastecimento decorre. Essa queda tem um limite que, caso seja ultrapassado durante 5 segundos, aborta o abastecimento. Quando a pressão no *dispenser* atinge a pressão final desejada ou nenhum dos limites durante o abastecimento é ultrapassado, quer de pressão quer de temperatura, termina o abastecimento [14].

4.1.3. Método “MC formula”

O método MC (figura 26) é um método alternativo e menos usado atualmente que o método anteriormente explicado. Este processo consiste em cálculos analíticos que utilizam as propriedades termodinâmicas dos depósitos dos veículos a hidrogénio para determinarem dinamicamente o APRR que controla o caudal de abastecimento. Este método está alinhado e montado dentro das condições de fronteira do SAE J2601 e foi verificado através de processos de simulação.

O *MC formula* não divide os postos de abastecimento consoante as temperaturas de pré-arrefecimento. Em vez disso, é aplicado um controlo dinâmico que varia o APRR consoante a temperatura medida à saída do *dispenser*. Este método usa uma panóplia de equações empíricas com coeficientes determinados através da pressão inicial do depósito, temperatura ambiente e capacidade do depósito, calculando constantemente a pressão de enchimento ao longo do abastecimento.

As condições de fronteira do *LookUp Table* e as propriedades do depósito são usadas no desenvolvimento das fórmulas empíricas usadas neste método [14].

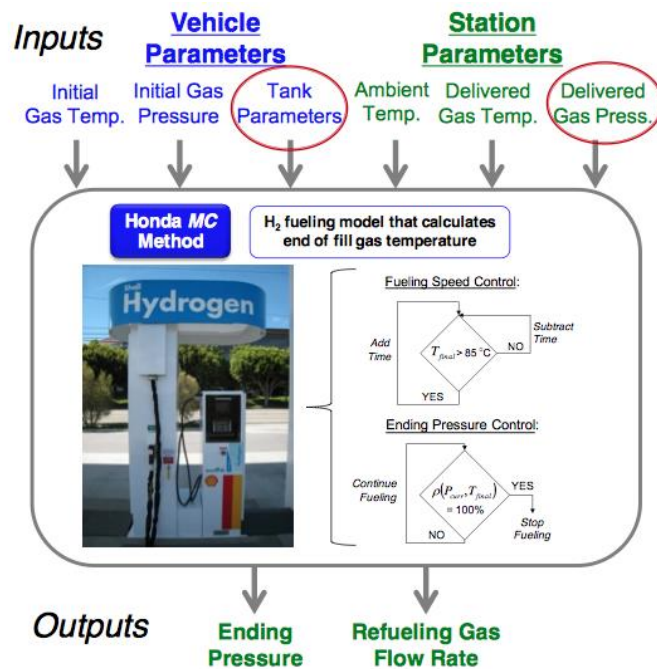


Figura 26 - Diagrama do método MC formula [39]

Tal como no método de *LookUpTable*, o abastecimento recorrendo ao “MC Formula” tem três fases: *startup*, abastecimento principal e término.

A fase inicial é semelhante em ambos. São recolhidas as informações necessárias do depósito, tais como a pressão inicial do depósito do veículo, o volume e a temperatura ambiente do posto. A diferença para o método das tabelas reside no facto de que esse fixa estes valores de entrada enquanto este método vai assimilando e ajustando o abastecimento consoante os parâmetros variam ao longo do processo de enchimento do depósito [14]. Na fase de abastecimento principal, o *MC formula* mede e usa ativamente a temperatura de pré-arrefecimento no *dispenser* para calcular a *Mass Average Temperature* (MAT) e a massa média de entalpia do hidrogénio que será usada para decidir o APRR e a pressão de término durante o abastecimento.

Nos primeiros 30 segundos do abastecimento, o APRR e o valor da pressão de término são calculados de acordo com o MAT esperado (temperatura de 36°C para abastecimento a 700 bar), valor considerado consistente com as unidades de refrigeração que controlam os postos. Após os primeiros 30 segundos, o método usa uma MAT calculada com base na temperatura de pré-arrefecimento medida ao final do trigésimo segundo (MAT30) para controlar o processo daí em diante até atingir a pressão de transição.

Para um abastecimento H70, normalmente a pressão de transição é a 500 bar. A este valor é calculada uma nova MAT baseada na temperatura de pré-arrefecimento medida no início da fase atual [14]. As MATs e as entalpias médias são calculadas através das equações (5) e (6):

$$MAT_{(i)} = \frac{\sum_1^i (m_{(i)} - m_{(i-1)}) \times 0,5(T_{(i)} + T_{(i-1)})}{\sum_1^i (m_{(i)} - m_{(i-1)})} \quad (5)$$

$$h_{ave(i)} = \frac{\sum_1^i (m_{(i)} - m_{(i-1)}) \times 0,5(h_{(i)} + h_{(i-1)})}{\sum_1^i (m_{(i)} - m_{(i-1)})} \quad (6)$$

em que i representa o time-step, m e T representam, respetivamente, o caudal mássico e a temperatura de pré-arrefecimento medidos aquando do abastecimento. O processo de abastecimento é controlado através de dois parâmetros: APRR e pressão final de abastecimento. Através destas variáveis, é possível calcular o tempo de abastecimento desde a pressão mínima até à pressão máxima, $t_{final(T_{amb})}$. O valor de $t_{final(T_{amb})}$ calcula-se através da equação (7).

$$t_{final(T_{amb})} = a_{(T_{amb})} \times MATC^3 + b_{(T_{amb})} \times MATC^2 + c_{(T_{amb})} \times MATC + d_{(T_{amb})} \quad (7)$$

Os coeficientes a , b , c e d da equação (7) são tabelados com base na temperatura ambiente que se verificar no *dispenser*. Estes valores podem ser consultados na figura 27.

		t_{final} formula coefficients			
		a	b	c	d
Ambient Temperature, T_{amb} [°C]	50	0.940495	-677.562	162773.99	-13038656.4
	45	0.041616	-28.224	6406.944	-486772.772
	40	0.000857	0.670	-436.366	54608.289
	35	-0.001205	2.096	-767.206	80352.877
	30	0.000443	0.614	-347.657	42214.769
	25	0.002606	-1.165	127.143	755.724
	20	0.001359	-0.366	-44.804	13224.692
	15	0.003471	-2.034	389.029	-24028.418
	10	0.004391	-2.796	594.358	-42132.709
	5	-0.007808	6.282	-1661.040	144902.046
	0	0.004085	-2.780	636.372	-48976.220
	-10	-0.000877	0.956	-302.221	29691.844
	-20	0.000562	-0.160	-15.167	5153.359
	-30	0.000591	-0.199	-1.922	3825.408
	-40	0.000634	-0.240	9.623	2816.027

Figura 27 - Tabela de coeficientes usada para calcular o tempo final num tanque de 4 kg e uma pressão inicial do depósito acima de 50 bar [30]

4.1.4. Comparação entre os métodos de abastecimento

A tabela 7 permite sintetizar a comparação entre o método “*LookUp Table*” e o “*MC formula*”. São identificados os pontos em comum e as principais diferentes entre os dois métodos do SAE J2601.

Tabela 7 - Comparação entre os métodos do SAE J2601 [14]

	LOOKUP TABLE	MC FORMULA
PONTOS COMUNS	Mesmas condições de fronteira e ambos coletam informação do posto e não do veículo para terminar o abastecimento de forma segura.	
DIFERENÇAS	<ul style="list-style-type: none"> Assume a maior temperatura de pré-arrefecimento para calcular o APRR e fixa a pressão à qual o abastecimento irá terminar; A pressão target e as condições de fronteira são determinadas ao início e mantém-se constantes até final do abastecimento; O procedimento de <i>fallback</i> apenas se dá em sistemas comunicados; A eficiência da medição de caudal mássico não é crítica para a implementação deste método. 	<ul style="list-style-type: none"> Considera a temperatura de pré-arrefecimento atual no <i>dispenser</i> para calcular os parâmetros de abastecimento; Fixa uma rampa de pressões baseada nas condições de fronteira nos primeiros 30s de abastecimento; Pressão target calculada dinamicamente; Abastece veículos entre - 17,5 °C e - 40 °C Eficiência na medição do caudal mássico é crítica para a implementação deste método.

4.2. Sistemas de Abastecimento

Atualmente, tendo em conta o abastecimento de combustível nos automóveis, os condutores estão acostumados a que este processo se dê de forma célere, num intervalo de tempo de curtos minutos. Esse requisito é levado em conta na construção do sistema de abastecimento, de modo que este vá de encontro à comodidade do utilizador e não condicione, em termos de gestão de tempo, o dia a dia do indivíduo.

A compressão rápida gera um aumento de temperatura dentro do depósito que, em caso de um aumento exagerado, pode comprometer a instalação completa. Para prevenir este tipo de acontecimentos, definiu-se como limite máximo de temperatura do interior do tanque 85 °C, definida pelos maiores órgãos de regulação e normalização de sistemas, como a SAE e a ISO.

Para além das consequências ao nível da segurança, o aumento da temperatura traz consequências relacionadas com a massa volúmica do gás, e, conseqüentemente, diminui a massa existente dentro do depósito, afetando o estado de carga percentual.

O estado de carga percentual (SOC – *state of charge*) relaciona a massa volúmica no final do abastecimento e a massa volúmica standard a 700 bar e 15 °C ou 875 bar a 85 °C. Ou seja, o SOC dá uma indicação sobre o abastecimento e o objetivo é atingir um SOC muito próximo de 100%, pois significa que o abastecimento permitiu encher o tanque com a maior capacidade mássica de hidrogénio possível e o condutor terá uma autonomia de condução mais elevada.

A solução tecnológica encontrada para controlar este problema foi o arrefecimento do hidrogénio antes do abastecimento. No entanto, para que este arrefecimento seja possível, é necessária a adição ao sistema de um *chiller* que é responsável por um incremento do valor de investimento do sistema e aumenta os custos energéticos, pois necessita que lhe seja fornecida energia para retirar calor ao fluido. Os caudais máximos de abastecimento de hidrogénio nos automóveis são de 60 g/s nos veículos ligeiros e 120 g/s nos pesados. Estando definidos os caudais máximos permitidos, é possível verificar se a presença do *chiller* é obrigatória no abastecimento de H70 e H35 ou se é apenas necessária num deles. Para se verificar se é ou não necessária a utilização de *chiller* nos veículos ligeiros, pode realizar-se uma simulação de dinâmica computacional de fluidos (CFD), considerando um determinado *setup* e as condições de fronteira.

A título exemplificativo, foi selecionado um tanque de tipo IV pois o aumento de temperatura é maior num depósito tipo IV do que tipo III, para as mesmas condições de fronteira e definições de abastecimento. A diferença entre estes tipos de tanque reside no *liner*, que é polimérico no tipo IV e metálico no tipo III. Uma vez que as propriedades térmicas do liner polimérico fazem com que este tenha uma menor condutividade térmica, este aquece mais rapidamente que o depósito com *liner* metálico.

O volume do depósito é de 28,9 L e a pressão inicial é de 20 bar, que corresponde praticamente a um depósito vazio (possui cerca de 50 g, que possibilitam a deslocação de 5 km). A pressão final de abastecimento é de 775 bar, valor superior a 700 bar. Isto deve-se ao facto de a temperatura no depósito no final do abastecimento ser superior à temperatura ambiente. À medida que o tanque fica em equilíbrio térmico com o meio ambiente, a pressão do gás dentro do tanque diminui para os 700 bar, chegando à massa volúmica desejada de 40,2 kg/m³ à temperatura ambiente.

Na figura 28, a linha 1A representa o abastecimento com o hidrogénio à temperatura de 15 °C, linha 1B a 0°C, linha 1C a -20°C e linha 1D a -40 °C. A linha preta a traço interrompido define a temperatura limite do abastecimento estipulada nos protocolos de abastecimento, 85 °C.

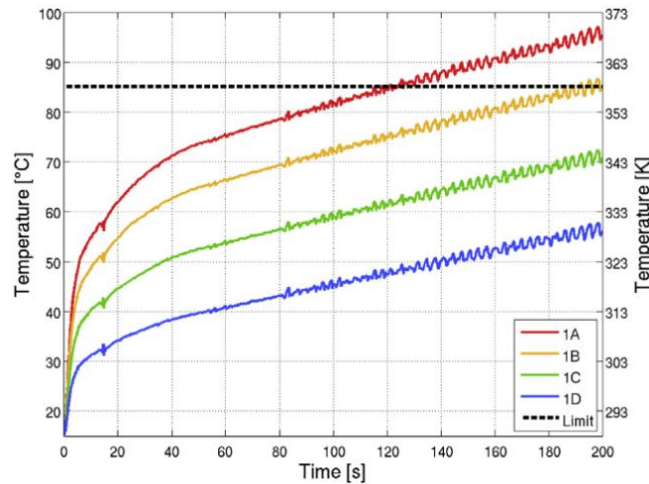


Figura 28 - Abastecimento de acordo com o *setup* definido [40]

Ao realizar a análise do gráfico da figura 42, é possível verificar que, no abastecimento realizado, duas linhas ultrapassam a linha limite de temperatura de abastecimento. Ou seja, se a temperatura ambiente do posto for positiva ou 0 °C, o hidrogénio entrará em equilíbrio térmico com o meio rapidamente e para que a temperatura limite de abastecimento não seja ultrapassada, no abastecimento de H70, o hidrogénio terá de ser arrefecido num *chiller* antes de entrar no depósito do veículo para que o aumento de temperatura quando do processo não ultrapasse o limite estabelecido. Este efeito apenas ocorre no abastecimento a 700 bar, pelo que quando o processo abastece à pressão de 350 bar, a temperatura não ultrapassa os 85 °C uma vez que se a pressão diminui, a temperatura do gás também diminui. É com base neste estudo que se faz a distinção entre H70 e H35, sendo o primeiro destinado ao abastecimento de veículos ligeiros e determina a necessidade de se utilizar um *chiller* no design do posto de abastecimento. O H35 destina-se ao abastecimento de pesados e não necessita da passagem do gás num *chiller*. O único fator que poderia levar a que fosse obrigatória a passagem do gás num *chiller* no abastecimento de pesados está relacionado com o caudal, uma vez que o aumento de caudal faz aumentar a temperatura do gás. Uma vez que o caudal máximo está regulado pela SAE J2601-2, 120 g/s, com este valor a temperatura não atinge a temperatura limite de abastecimento, comprovando-se e definindo-se a não necessidade de utilização de um *chiller* no design de postos de abastecimento de pesados.

5. DESIGN DE UM POSTO DE ABASTECIMENTO DE HIDROGÉNIO

Neste capítulo irá ser abordado o design do posto de abastecimento de hidrogénio em veículos. Será efetuada uma análise dos seus componentes, do método de funcionamento e objetivo do processo, bem como, todos os detalhes da ISO 19880 que estes têm de cumprir. Em relação ao posto no seu todo, será realizada uma interpretação da norma, bem como um resumo das principais medidas que este tem de cumprir para que seja normalizado e opere nas condições necessárias ao seu funcionamento.

5.1. Requisitos gerais de um posto de abastecimento

Um posto de abastecimento de hidrogénio é composto por vários componentes e o seu design bem como a montagem dos mesmos está regulado pela norma ISO 19880. Neste subcapítulo irão ser abordados os pontos da norma referentes à generalidade do posto bem como as alíneas específicas para cada componente. Para além disso, dentro da análise de cada componente será analisado o seu funcionamento, bem como o propósito do mesmo e a importância no processo para aumentar a eficiência do posto a hidrogénio. O diagrama da figura 29 representa o esquema de um posto de abastecimento de hidrogénio, identificando os diferentes componentes.

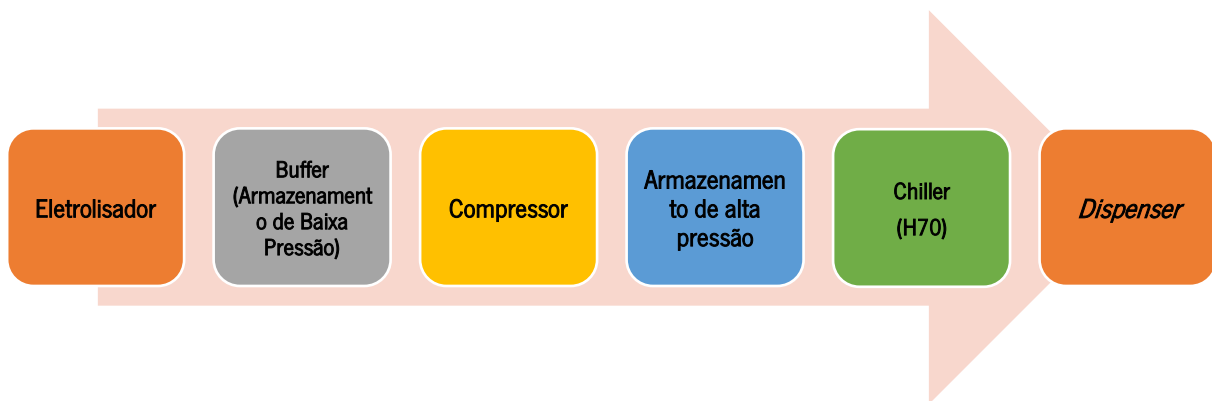


Figura 29 - Esquema de um posto de abastecimento de hidrogénio.

Para além dos componentes apresentados na figura 29, são necessárias tubagem para transporte do gás, válvulas e todo o tipo de acessórios envolvido neste dimensionamento e design de um posto de abastecimento de hidrogénio. O princípio de funcionamento do posto a dimensionar baseia-se nos seguintes passos:

- Passo 1 – Eletrólise da água no eletrolisador PEM e produção de hidrogénio no estado gasoso que irá ser armazenado a baixa pressão;

- Passo 2 – Armazenamento do hidrogénio a baixa pressão num *buffer* para ser possível acumular a quantidade em massa desejada para iniciar a compressão;
- Passo 3 – Entrada do hidrogénio no compressor que irá comprimir o gás até uma pressão cerca de 10 vezes superior à pressão de entrada;
- Passo 4 – Armazenamento do hidrogénio a alta pressão em contentores de garrafas destinados ao armazenamento do gás num sistema de cascata de pressões;
- Passo 5 (obrigatório para H70 apenas) – Arrefecimento do hidrogénio num *chiller* para ser abastecido a uma temperatura negativa;
- Passo 6 – Abastecimento através do *dispenser* de hidrogénio por conexão do *nozzle* com o recetor do veículo.

No sentido de controlar o risco, em termos de segurança, num posto de abastecimento, a ISO 19880 define algumas condições que devem ser cumpridas para viabilização do funcionamento do posto. Alguns elementos constituintes do posto são identificados como pontos de perigo:

- Unidade local de produção de hidrogénio;
- Unidade de entrega de hidrogénio, como armazenamento móvel;
- Compressores;
- Locais de armazenamento;
- Conexões não-soldadas de tubos;
- *Dispenser*.

As estações de abastecimento de hidrogénio devem ser desenhadas e devem operar de forma que, caso ocorra uma intencional ou não intencional libertação de um gás inflamável durante o funcionamento normal do posto, esta fuga seja prevenida, minimizada, detetada ou controlada. Para que seja possível minimizar os danos em caso de uma fuga de hidrogénio, devem estar presentes válvulas de fecho manual que permitam terminar o fornecimento de hidrogénio para as áreas seguintes [15].

Nas zonas em que está identificado o risco de fuga de hidrogénio, devem ser introduzidos métodos diretos ou indiretos de deteção de hidrogénio que permita agir em função de terminar o abastecimento de hidrogénio àquela zona [15].

Em relação aos locais de armazenamento, se estes tiverem expostos a condições de possível fogo, os contentores devem estar equipados com válvulas ativadas por pressão ou temperatura; ou então válvulas manuais sendo que esta tem de estar colocada num local livre de perigo para fácil acesso do utilizador.

O posto deve ser dimensionado para que, em caso de perigo, não sejam danificadas estruturas externas a este, estando definidas medidas de segurança que o local deva respeitar. Devem estar pensados os acessos a equipas de resgate e combate a incêndio em caso de necessidade. Se houver necessidade de reduzir distâncias, quer seja devido a dimensões reduzidas do terreno, quer seja por questões económico-financeiras, podem ser usadas barreiras de fogo com o objetivo de diminuir o risco de incêndio. A figura 30 apresenta um esquema de design do posto de abastecimento sugerido pela ISO 19880.

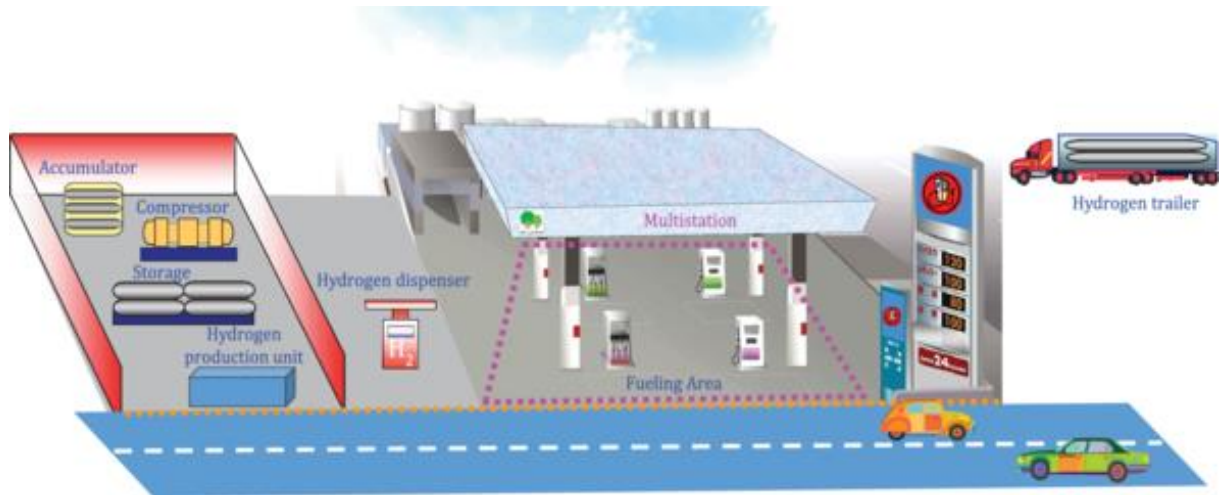


Figura 30 - Sugestão da ISO 19880 do design do posto [15]

O posto deve estar equipado com equipamento de combate de incêndio localizado em locais estratégicos e em quantidade necessária tendo em conta as dimensões do posto e do número de zonas de perigo. Deve ser considerada a colocação de pontos de água em locais em que esta possa ser necessária pelas corporações de combate em caso de incêndio. Os detalhes de colocação de todos os elementos de combate a incêndio devem ser colocados após aconselhamento por parte das equipas de resgate. Quando é colocado gradeamento em torno do posto para proibir a entrada de pessoas não-autorizadas, este deve estar localizado a um mínimo de 80 cm do equipamento que contém hidrogénio [15].

Em relação às distâncias de segurança às quais o posto tem de obedecer, existem 5 tipos de zonas/distâncias que devem ser levadas em consideração:

- **Restriction Distances** – é a distância mínima em torno de uma área ou equipamento com hidrogénio, onde certas atividades são restritas ou matéria de precauções específicas;
- **Installation Layout Distances** – distância mínima entre as várias áreas dos principais equipamentos da instalação para prevenir que haja danos entre eles em caso de incidente;
- **Protection Distances** – distância mínima entre a instalação e uma possível fonte externa de dano;

- **Clearance Distances** – distância mínima entre a fonte de perigo e os possíveis alvos vulneráveis em caso de incidente, sendo que a fonte de perigo é a instalação de hidrogénio e os alvos são as pessoas e edifícios envolventes;
- **External Risk Zone** – distância fora do posto de abastecimento que tem de ser protegida contra potenciais danos causados pela instalação de hidrogénio.

Para uma interpretação mais concreta destas seguranças e algum exemplo mais explicativo, coloca-se como a referência a Alemanha, uma vez que é o país da União Europeia presente na tabela de exemplos da ISO que permite a obtenção de um posto mais compacto em termos de dimensões e é também um país de referência no que diz respeito ao dimensionamento e desenvolvimento dos postos de hidrogénio. No que diz respeito às *restriction distances*, a área potencialmente inflamável, que corresponde à atmosfera explosiva em torno da unidade de compressão está diretamente relacionada com a difusibilidade do gás na atmosfera.

Em relação às *installation layout distances*, a existência de uma distância mínima de 1 metro entre cada componente do sistema de abastecimento e uma distância mínima de 2 metros entre o dispenser de hidrogénio e outro qualquer equipamento exceto o veículo é obrigatória.

As presenças de combustíveis líquidos no subsolo têm de estar a 5 metros de distância de qualquer instalação de hidrogénio para se cumprirem as distâncias de proteção. Os depósitos de gasolina são obrigados a estar distanciados a 3 metros da instalação e hidrogénio, a 8 metros para depósitos de LPG, a 5 metros para depósitos de oxigénio e as entradas e saídas de ar tem de estar fora das áreas de perigo. Este cumprimento de distâncias reúne os requisitos para o cumprimento de “*clearance distances*”.

Adicionalmente, devem estar considerados no cenário de risco, as fontes de perigo não relacionadas com o hidrogénio, como por exemplo [15]:

- Trabalho em altura;
- Asfixia;
- Caminhos de emergência;
- Electrocução;
- Movimentação de máquinas;
- Ruído e medida anti chicote para mangueiras de alta pressão.

5.2. Componentes de um posto de abastecimento de hidrogénio

Neste subcapítulo irão ser abordados os componentes existentes num posto de hidrogénio bem como os requisitos da ISO 19880 relativamente a cada um deles. Será feita uma análise de princípio de funcionamento, papel no sistema de abastecimento e condições de fronteira de cada um deles, de forma a realizar uma integração de todos e otimizar o funcionamento dos constituintes em série para um maior rendimento do sistema.

Os equipamentos devem estar designados para operarem nas condições esperadas e em específicas condições ambientais. Para além disso, todos os componentes que sejam propícios a desmontagem para manutenção, devem estar instalados de um modo e num local em que esta intervenção não interfira nem danifique outros componentes. Se for necessária uma intervenção com um procedimento mais específico, este deve estar sinalizado.

Todas as partes do sistema devem estar em contacto durante o processo normal de funcionamento e toda a operação deve estar protegida da projeção de faíscas, esquinas afiadas e projeção de pontas de parafuso. Os componentes devem também estar preparados para manutenção e ajuste funcional e até mesmo para uma mudança de posição durante o funcionamento do posto.

As válvulas, instrumentos de medição e todos os equipamentos que são suscetíveis a manutenção e inspeção não devem estar soterrados e, caso estejam, devem ser facilmente acessíveis. Os equipamentos de emergência e controlo de segurança, como válvulas manuais devem estar acessíveis para recorrer em caso de necessidade, assim como os sistemas de purga de hidrogénio com um gás inerte devem estar facilmente acessíveis. O objetivo de purgar o hidrogénio está relacionado com a remoção de partículas químicas e contaminantes de todo o sistema antes de reiniciar o funcionamento do posto após um fecho de emergência ou uma intervenção de manutenção.

Os materiais constituintes do posto de abastecimento devem ser compatíveis com hidrogénio às temperaturas e pressões utilizadas. Para a seleção dos materiais, a escolha dos mesmos, particularmente dos aços, deve ser com base na leitura das ISO 15916, ISO 11114 e ISO 16573.

A norma ISO 11114 determina os métodos de teste para selecionar os materiais metálicos resistentes à fragilização do hidrogénio. As tubagens de libertação de gás pra atmosfera podem ser constituídas de outro material uma vez que não estão sujeitas às pressões de funcionamento durante o abastecimento. Neste capítulo será abordado o armazenamento nos postos de abastecimento, uma vez que este pode ser feito a uma pressão única ou em sistema de cascata de pressões. A interpretação da norma ISO 19880 pode ser consultada nesta dissertação no Apêndice 2.

5.3. Armazenamento a pressão única e em cascata

O armazenamento do hidrogénio após o processo de compressão é efetuado em *skids* compostos por várias garrafas ligadas a uma certa pressão. A primeira questão que se faz em relação ao armazenamento do hidrogénio prende-se com o facto de este poder ser feito num regime de pressão única ou em sistema de cascata de pressões.

O regime de pressão única pressupõe a elevação de toda a massa de hidrogénio a uma única pressão máxima definida, num único volume. Por exemplo, neste processo define-se uma pressão máxima de 450 bar. Neste regime comprimir-se-ia todo o hidrogénio até 450 bar para um único depósito de armazenamento. No entanto, este regime não pode ser utilizado. A elevação de todo o hidrogénio à pressão máxima faz com que o depósito onde este se armazenará seja sujeito a vários ciclos de fadiga aquando do abastecimento. Todos os depósitos de armazenamento de gás estão limitados a um exato valor de ciclos de fadiga que não podem ser ultrapassados para não comprometer a estrutura destes e assim não haver lugar a fugas perigosas e dispendiosas para o posto.

Para contrariar este efeito, é usado um sistema de armazenamento de hidrogénio em cascata de pressões. Este sistema consiste no armazenamento dividido num certo número de gamas de pressão, impedindo assim que as garrafas dos *skids* sejam despejadas e enchidas totalmente e sucessivamente, não comprometendo as questões e preocupações relacionadas com os ciclos de fadiga. Para além disso, há outros pontos favoráveis à utilização deste método. A figura 31 caracteriza como funciona este modelo com 3 níveis de pressão. Como demonstrado, o abastecimento vai acompanhando a pressão à qual se encontra o armazenamento do veículo até o processo ficar completo.

O que acontece no diagrama da figura 31 é que quando há um pedido de abastecimento verifica-se a pressão do hidrogénio no veículo para se determinar se é inferior ou superior à pressão do *Low Pressure Tank*. Se inferior, inicia-se o abastecimento desse nível até a pressão do hidrogénio no veículo atingir a pressão do *Medium Pressure Tank*. A partir desse momento, o abastecimento é feito a partir desse nível até a pressão do veículo atingir o valor de pressão do *High Pressure Tank*. Este processo repete-se até se atingir a pressão e massa finais de abastecimento. Após o abastecimento é feito o reabastecimento do armazenamento, iniciando-se pelo nível de menor pressão e terminando no nível de pressão mais elevada. Os valores da figura 31 são meramente indicativos.



Figura 31 - Esquema do processo de abastecimento em cascata [41]

6. MODELAÇÃO DE POSTO DE ABASTECIMENTO DE VEÍCULOS

O objetivo desta dissertação é a definição de um modelo matemático para o dimensionamento de um posto de abastecimento de veículos a hidrogénio, sejam estes ligeiros ou pesados. Para que seja possível chegar a um modelo geral em que, variando alguns valores de entrada fornecidos pelo cliente, se consiga o posto mais eficiente, foi necessária a definição de um caso de estudo para um problema específico com valores e metas balizadas para estruturar um modelo em torno de um problema real e, posteriormente, adequar o mesmo para uma aplicação generalizada. O caso de estudo é dedicado ao abastecimento de veículos pesados a H35 e veículos ligeiros a H70, considerando uma série de requisitos operacionais.

6.1. Requisitos funcionais e configurações

O caso de estudo em análise tem como requisito do posto de hidrogénio o abastecimento de pesados, dois autocarros por hora, sendo estabelecido um máximo de dez veículos por dia, ou seja, o posto de abastecimento de hidrogénio tem que ter capacidade para abastecer 300 kg/dia de hidrogénio a 350 bar.

O posto terá de ter um equipamento de produção de hidrogénio, eletrolisador, que por sua vez irá armazenar a produção num tanque de baixa pressão a 35 bar, ou um *trailer* que tipicamente tem hidrogénio armazenado a 200 bar para posteriormente alimentar o sistema de compressão.

O sistema de compressão é composto por compressores que têm como objetivo elevar a pressão a armazenar nos quadros de garrafas de alta pressão (armazenamento) no máximo a 500 bar dispostos num sistema de cascata, de forma a minimizar o gasto de energia consumido pelos compressores.

Serão fornecidos 30 kg de hidrogénio através de um *dispenser* em cada autocarro a partir do sistema de alta pressão, conforme o nível de pressão que este tenha. Esta solução permitirá abastecer no máximo a 120 g/s, de forma a cumprir o tempo máximo de abastecimento requerido de 15 minutos.

Nesta configuração o *dispenser* terá uma mangueira para abastecer autocarros e uma para veículos ligeiros. Neste estudo, admite-se que o autocarro chega ao abastecimento com a “reserva” mínima de hidrogénio, ou seja, 6 kg a 50 bar.

Um requisito funcional que é muito importante e que define grande parte do problema prende-se com o facto de ser obrigatório um diferencial de pressão de 50 bar entre a pressão do depósito do veículo e a pressão do hidrogénio armazenado para que o abastecimento seja validado.

6.2. Modelo P&ID do posto de abastecimento

Para que o modelo possa ser interpretado de uma forma mais fácil, é importante a demonstração esquemática do posto que está a ser projetado pela empresa. Desta forma, na figura 32 pode ser visualizado um diagrama P&ID do posto de H₂ a ser desenvolvido de momento, bem como a sequência dos processos que neste se desenrolam.

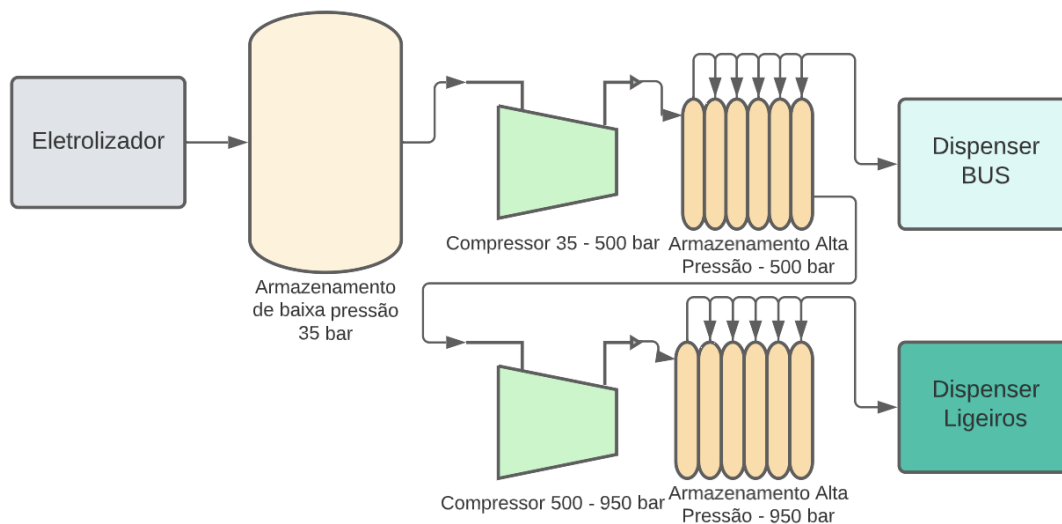


Figura 32 - P&ID do posto de abastecimento a desenvolver e dimensionar

Portanto, no eletrolizador alcalino dá-se a produção de hidrogénio que sai deste componente à pressão de 35 bar. O gás é armazenado num *buffer* de armazenamento de baixa pressão e de seguida é comprimido até à pressão de 500 bar, sendo posteriormente armazenado num *skid* de garrafas de alta pressão a 500 bar. No caso de abastecimento de um autocarro o gás segue diretamente do armazenamento para o *dispenser*. No caso do abastecimento dos veículos ligeiros, o hidrogénio armazenado a 500 bar é comprimido até aos 950 bar, sendo armazenado a essa pressão até ser dispensado para o veículo pelo respetivo *dispenser*.

Este primeiro passo da elaboração do modelo matemático tem como objetivo a validação de um perfil de abastecimentos num caso de estudo específico e teórico dado pelo cliente que irá adquirir a instalação. O caso de estudo prevê o abastecimento de 10 veículos pesados, 2 abastecimentos por hora e serão dispensados 30 kg de hidrogénio em cada veículo ou de 30 veículos ligeiros, 5 por hora e serão dispensados 4,2 kg em cada um. A figura 33 identifica os passos seguidos na definição do modelo conceptual para o dimensionamento do posto de hidrogénio.

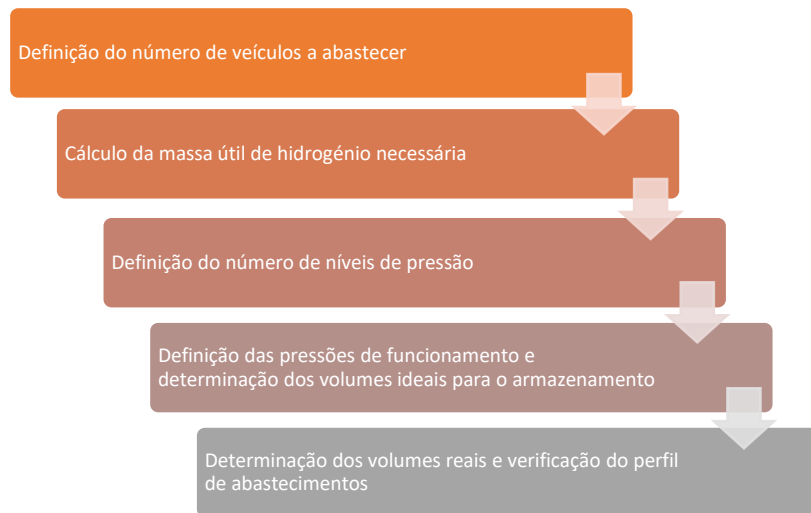


Figura 33 - Modelo conceitual

Definido que está o modelo conceitual de como funcionará este submodelo de dimensionamento e validação de um perfil de abastecimentos é necessário definirmos então o objetivo do modelo, modelando matematicamente a função objetivo, as variáveis de decisão e as restrições do problema.

6.3. Modelação matemática

O modelo de otimização objetiva dimensionar o posto de abastecimento de veículos a hidrogénio. Um posto de abastecimento de hidrogénio em veículos é uma instalação que movimenta valores monetários muito elevados, pelo que toda a otimização que possa ser feita com o objetivo da redução do custo final do posto, considerando o melhor dimensionamento e parâmetros de operação.

6.3.1. Definição da função objetivo

O modelo matemático de dimensionamento do armazenamento e validação dos abastecimentos é sustentado em diversas variáveis físicas, tais como o volume do armazenamento (v), a pressão a que o hidrogénio se encontra armazenado (p) e a massa de hidrogénio movimentada (m). O objetivo do modelo matemático é minimizar o volume total de armazenamento de alta pressão e a função que define este objetivo é definido pela equação (8).

$$\min v$$

$$\text{onde } \frac{m}{v} = Fp^2 + Gp + H$$

(8)

Desta forma, a função de minimização pode ser reescrita de acordo com a equação (9).

$$\min \frac{m}{Fp^2 + Gp + H} \quad (9)$$

De forma a poder implementar o modelo de otimização, foi necessário determinar uma função da variação da densidade do hidrogénio em função da variação da pressão de funcionamento dos postos abastecimento com base nas propriedades deste gás. A determinação destes coeficientes foi feita através de uma aproximação numérica elaborada em Matlab® a partir de uma tabela de valores discretos que relaciona a massa volúmica do hidrogénio com a pressão à temperatura de funcionamento de 25°C (ver procedimento e código no Apêndice 3). A equação (10) apresenta a expressão do polinómio de 3º grau:

$$\frac{m}{v} = -2,55 \times 10^{-2}p^2 + 7,39 \times 10^{-2}p + 3,64 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^3 \quad (10)$$

onde as variáveis m e p representam, respetivamente, a massa e a pressão a que se encontra o hidrogénio e F , G e H são coeficientes fixos e os seus valores são os seguintes: $F = -2,55e-05$; $G = 7,39e-02$; e $H = 3,64e-01$. Na figura 34 pode-se verificar que os valores discretos retirados da tabela (pontos azuis) apresentam uma boa correlação com os valores da curva de *datafit*, da qual se retirou a expressão.

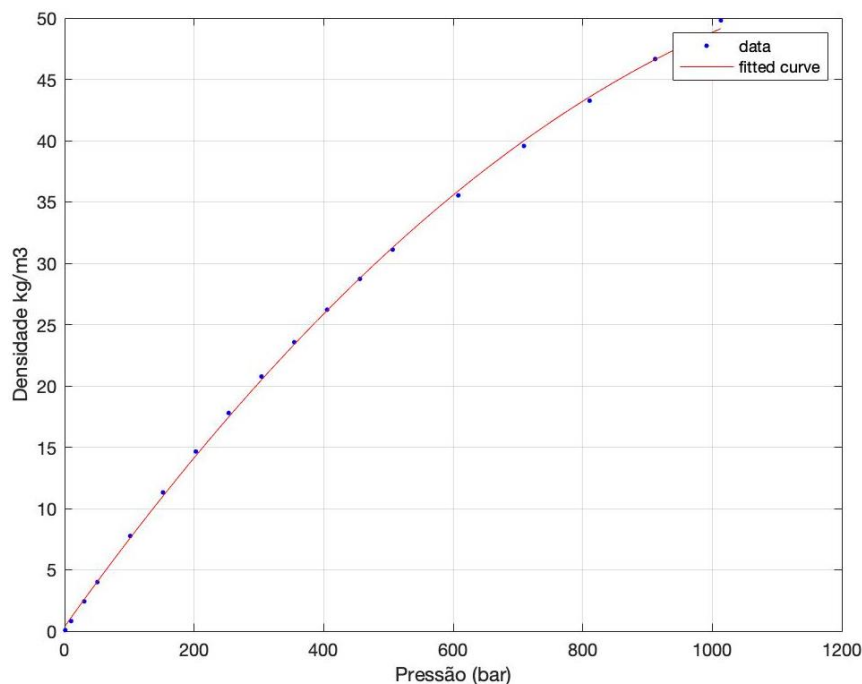


Figura 34 – Determinação dos coeficientes da equação polinomial de 3º grau para definição da equação massa volúmica versus pressão.

6.3.2. Definição das variáveis de decisão

Estando definido o objetivo do modelo – minimizar o volume de armazenamento – definem-se as variáveis de decisão, ou seja, as variáveis que devem ser alteradas dentro dos limites e restrições fornecidas para se atingir o menor volume de armazenamento possível. É importante salientar que no caso dos veículos pesados o armazenamento do hidrogénio é feito em dois níveis de pressão, sendo nos ligeiros necessária a introdução de mais um nível.

- **Pressão (p_x)**

A primeira variável é a pressão a que o hidrogénio está armazenado. As pressões mínimas e máximas de cada nível de pressão estão balizadas por valores definidos pela empresa, valores esses estabelecidos tendo em conta os componentes a utilizar no posto e os seus requisitos de funcionamento. Está então definido que a pressão no *skid* 1 não pode ser inferior a 100 bar e não pode ser superior a 375 bar. No segundo *skid*, a pressão mínima tem de ser maior ou igual à pressão máxima do *skid* 1 e a pressão do hidrogénio neste nível não pode superar os 500 bar, valor este também definido tendo em conta os componentes a utilizar pela empresa e os respetivos requisitos funcionais bem como os requisitos do abastecimento. No caso de haver abastecimento de veículos ligeiros, a pressão no *skid* 3 situa-se entre os 750 e os 900 bar.

- **Volume de hidrogénio em cada *skid* ($v_1; v_2$)**

A segunda variável é o volume de hidrogénio armazenado em cada *skid*. O volume do *skid* que armazena hidrogénio a maior pressão tem de ser superior ao volume armazenado no primeiro *skid*. Se houver abastecimento de ligeiros, o volume do terceiro *skid* é independente, não tendo de haver relação de superioridade ou inferioridade com os restantes.

- **Massa de hidrogénio abastecida ($m_{out H2}$)**

A terceira variável é a massa que sai de cada *skid* para o veículo, aquando do abastecimento. Em cada abastecimento, há uma quantidade de massa que sai de cada *skid* em função da massa final que é pretendida, da pressão final existente no veículo e do diferencial de pressão que tem de existir entre a pressão verificada no veículo e a pressão verificada no armazenamento.

6.3.3. Definição das restrições funcionais

Neste subcapítulo serão definidas as restrições funcionais para auxiliar na otimização do problema, nomeadamente para os autocarros. As restrições funcionais envolvem as necessidades físicas do processo de abastecimento e serão definidas em diante através de equações.

Tendo em conta a necessidade de abastecimento de 10 autocarros, com 30 kg de hidrogénio cada um, a primeira restrição funcional é a produção de 300 kg de hidrogénio (equação (11)).

$$m_u = 300 \text{ kg} \quad (11)$$

A restrição presente na equação (12) limita que a massa que é abastecida no primeiro abastecimento do 1º nível de pressão ($m_{out\ H2,1}$) seja superior a 30 kg, valor máximo a abastecer.

$$m_{out\ H2,1} \leq 30 \text{ kg} \quad (12)$$

A pressão, em bar, verificada no *skid* de armazenamento após o 10º abastecimento tem de ser superior à pressão definida como mínima para o respetivo nível (equação (13)).

$$p_{skid\ 10^\circ} \geq p_{min} \quad (13)$$

A pressão verificada no primeiro nível de pressão tem de estar situada entre 100 e 375 bar (equação (14)).

$$100 \leq p_1 \leq 375 \quad (14)$$

A pressão mínima medida no segundo nível de pressão tem de ser superior à máxima registada no nível de pressão anterior, ou seja, se o valor definido para a pressão máxima no *skid* 1 é de 375 bar, a pressão mínima no *skid* 2 não pode ser inferior a 375 bar (equação (15)).

$$p_{max1} \geq p_{min2} \quad (15)$$

A pressão verificada no segundo nível de pressão tem de estar situada entre 375 e 500 bar (equação (16)).

$$(16)$$

O volume de armazenamento do primeiro nível não pode superar os 100 m^3 . Este valor é meramente indicativo e limitativo pois a nossa função objetivo irá sempre fazer com que essa variável seja o menor volume possível (equação (17)).

$$v_1 \leq 100 \text{ m}^3 \quad (17)$$

A diferença de pressão entre o armazenamento do veículo e o armazenamento do posto tem de ser superior a 50 bar no final do abastecimento, conforme enuncia a equação (18).

$$\Delta p \geq 50 \text{ bar} \quad (18)$$

onde $\Delta p = p_{skid} - p_{bus}$

Saliente-se que para os veículos ligeiros as restrições utilizadas são as mesmas, alterando apenas o valor das variáveis físicas, sendo a realização do problema e a dificuldade de otimização a mesma.

6.3.4. Método de otimização utilizado

Definido o objetivo do problema e as respetivas restrições, recorreu-se aos Solver enquanto ferramenta de otimização do Microsoft Excel. O Solver utiliza como método de otimização o *Generalized Reduced Gradient*, o qual se baseia no método de programação sequencial quadrática (SQP), capaz de resolver problemas de otimização com restrições lineares e não lineares [42].

Trata-se de um método que resolve problemas de otimização com restrições não lineares com qualquer tipo de restrição. A atuação deste método tem por base uma aproximação da função objetivo a uma função quadrática e em simultâneo as restrições são aproximadas por funções lineares.

A ideia do SQP é modelar o problema não linear num determinado ponto x_k (em que k é o número da iteração), usando a solução deste para descobrir um novo ponto x_{k+1} .

Os problemas que tem de ser resolvidos em cada iteração devem refletir as propriedades do problema não linear na corrente versão de x_k . Este processo é feito de uma forma sequencial em que x_k converge para um mínimo local x^* à medida que k tende para infinito. A maior vantagem de um SQP é que o ponto inicial não necessita de ser viável. No entanto, a dificuldade de escolher bem o ponto inicial é uma vantagem pois quanto mais próximo for este do ponto solução, mais facilmente o SQP converge.

7. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

7.1. Resultados do abastecimento de veículos pesados

Nesta secção são apresentados os resultados da simulação do posto de abastecimento de veículos pesados, considerando dois cenários. O primeiro cenário, identificado como cenário ideal, além de objetivar a minimização do volume total de armazenamento do hidrogénio, permite que o algoritmo identifique os volumes ótimos para o *skid* 1 e *skid* 2. O segundo cenário, identificado como o cenário real, objetiva a minimização do volume total de armazenamento de hidrogénio, mas limita os valores de volume de armazenamento dos *skids* de acordo com os valores normalizados existentes no mercado.

7.1.1. Resultados do cenário ideal para veículos pesados

Definidas as variáveis de decisão, os seus limites máximos e mínimos, bem como as restrições do problema, foi programado o Solver com estas mesmas indicações e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 8. O primeiro valor a destacar tem de ser o volume total do posto, valor da função objetivo do problema - minimizar o volume total de armazenamento – os valores atingidos foram então de 10,58 m³ no primeiro *skid* e 26,32 m³ no segundo *skid*, totalizando um volume de armazenamento de 36,90 m³. Este valor de volume, numa primeira análise superficial pode considerar-se elevado, uma vez que numa conversão e análise breve é possível admitir que representa um volume de 36 900 litros, assumindo as condições normais de pressão e temperatura.

Tabela 8 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos autocarros - cenário ideal

Abastecimento	Skid 1: $v = 10,58 \text{ m}^3$			Skid 2: $v = 26,32 \text{ m}^3$			p_{BUS} (bar)	Δp (bar)	m_{bus} (kg)
	p_{min} (bar)	$p_{máx}$ (bar)	$m_{out H2,1}$ (kg)	p_{min} (bar)	p_{min} (bar)	$m_{out H2,2}$ (kg)			
1	128,6	375,0	24,14	395,6	500,0	5,86	349,2	146,2	36
2			20,92			9,08		139,1	
3			19,13			10,87		130,8	
4			17,58			12,42		121,3	
5			16,24			13,76		110,9	
6			15,08			14,92		99,7	
7			14,07			15,93		87,9	
8			13,20			16,80		75,7	
9			12,44			17,56		63,0	
10			11,78			18,22		50,0	

Continuando uma análise dos resultados da tabela 8, verifica-se que as pressões nos níveis de armazenamento cumprem os requisitos funcionais das equações (14), (15) e (16). A pressão no primeiro nível não excede os 375 bar e no nível mais elevado de pressão não supera os 500 bar. O primeiro abastecimento é inferior aos 30 kg a abastecer no veículo.

Ao ser feita uma análise dos dados da figura 35, verifica-se que à medida que se vai aumentando o número do abastecimento, a massa de hidrogénio a ser dispensada do primeiro *skid* vai diminuindo e vai começar a ser solicitada cada vez mais massa do *skid* 2.

Ao abastecimento 5 observa-se uma saída de massa de ambos os níveis semelhantes, ou seja, a meio do processo total do caso de estudo que são 10 abastecimentos. A explicação deste fator prende-se com o facto da pressão inicial à qual está armazenado o hidrogénio no primeiro *skid* ser muito próxima à pressão de abastecimento o que faz com que a massa útil nesse primeiro nível seja menor do que a massa útil disponível no segundo.

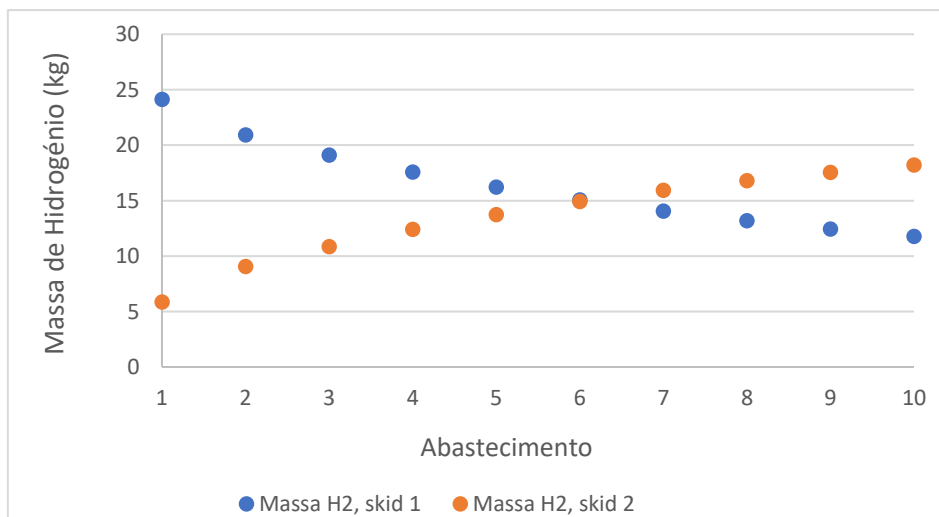


Figura 35 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário ideal

A figura 36 mostra um outro cenário que está relacionado com o diferencial de pressão entre o armazenamento e o depósito do autocarro, em que este diminui à medida que vão sendo efetuados abastecimentos. A razão pela qual este fenómeno é a diminuição de massa útil de hidrogénio ao longo dos abastecimentos, ou seja, no 10º abastecimento, por exemplo, a pressão do hidrogénio no armazenamento está mais baixa que no início dos abastecimentos, ou seja, o diferencial diminui.

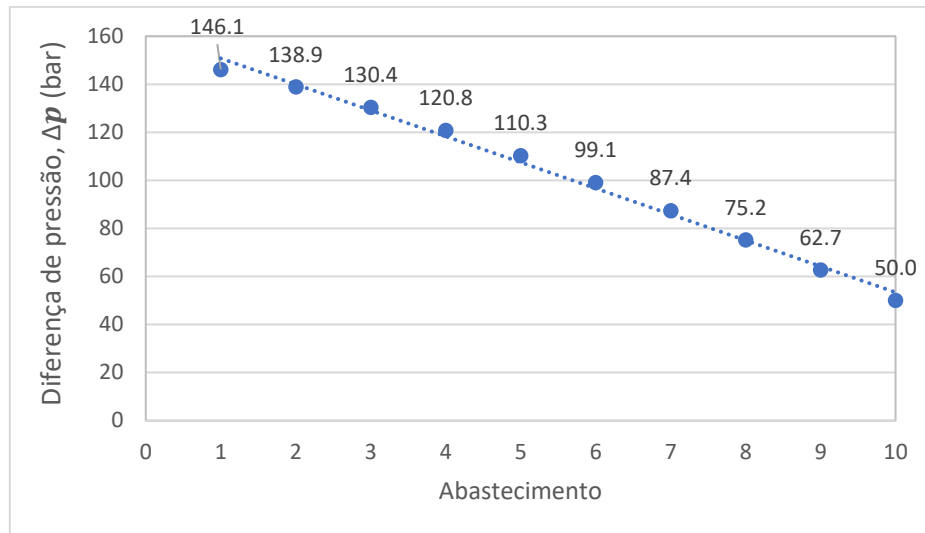


Figura 36 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário ideal

Como verificado, essa diminuição segue uma tendência praticamente linear decrescente. Conclui-se, portanto que, todos os abastecimentos estão validados no que diz respeito à massa de abastecimento, diferencial de pressão e pressão do hidrogénio no autocarro.

7.1.2. Resultados do cenário real para veículos pesados

Como já referido, uma vez que para o armazenamento o volume não se pode assumir qualquer valor devido à existência de uma gama de volumes normalizados, é necessária uma adaptação dos dados determinados pelo Solver, fixando valores de volume normalizados, construindo assim um cenário real. Os valores para o volume dos *skids* 1 e 2 que foram definidos pela empresa são, respetivamente, 11,15 m³ e 14,35 m³. As restantes variáveis de decisão e restrições associadas mantêm-se. Programou-se o Solver com a alteração dos volumes, fixando-os, deixando de ser variável de decisão e os resultados estão sumariados na tabela 9. Ou seja, neste cenário real, o objetivo é a minimização do volume total de armazenamento, mas são fixados os valores de volume dos dois níveis (*skid* 1 e *skid* 2).

Da análise da tabela 9, é possível entender que, com os valores de volume previamente definidos, os últimos quatro abastecimentos não estão completos, uma vez que a sua massa não atinge os 36 kg de hidrogénio finais no depósito do autocarro. Ora, do ponto de vista ideal e teórico este cenário ficaria afastado, mas no ponto de vista real a variável final a decidir qual dos cenários prevalecerá será o custo de investimento do posto, uma vez que pode, em termos financeiros o cliente preferir uma solução mais económica, mesmo não garantindo todos os abastecimentos completos do que uma solução que valide todos os abastecimentos.

Mais uma vez verifica-se, tal como no cenário ideal, o fenómeno de diminuição de massa dispensada do primeiro *skid* ao longo dos abastecimentos, sendo solicitada cada vez mais quantidade ao nível onde o hidrogénio está armazenado a maior pressão.

Tabela 9 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos autocarros - cenário real

Abastecimento	Skid 1: $v = 11,15 \text{ m}^3$			Skid 2: $v = 14,35 \text{ m}^3$			p_{BUS} (bar)	Δp (bar)	m_{BUS} (kg)
	p_{min} (bar)	$p_{m\acute{a}x}$ (bar)	$m_{out \text{ H2,1}}$ (kg)	p_{min} (bar)	$p_{m\acute{a}x}$ (bar)	$m_{out \text{ H2,1}}$ (kg)			
1	135,3	375,0	24,30	319,9	500,0	5,70	349,2	142,6	36
2			21,20			8,80	349,2	130,2	36
3			18,50			11,50	349,2	114,1	36
4			17,10			12,90	349,2	96,4	36
5			15,88			14,12	349,2	77,4	36
6			14,82			15,18	349,2	57,3	36
7			13,89			13,99	325,2	36,4	33,88
8			13,07			12,36	298,3	14,9	31,44
9			12,37			10,62	271,8	-7,0	28,98
10			11,75			8,79	246,0	-29,3	26,54

A partir da análise da figura 37, pode-se observar um fenómeno completamente distinto ao observado no cenário ideal de abastecimento dos autocarros. Verifica-se que a igualdade de abastecimentos a partir de cada nível de pressão se dá próximo do sexto abastecimento e é a partir desse que se dá a mudança.

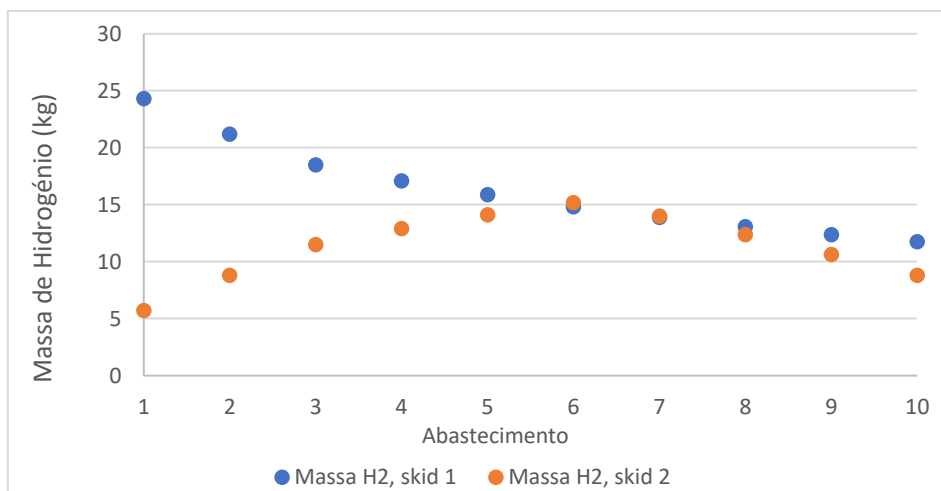


Figura 37 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário real

A partir do sétimo abastecimento a saída de hidrogénio do segundo nível de pressão acompanha a tendência decrescente da saída do primeiro nível. Tal pode ser comprovado pelo comportamento do diferencial de pressão, conforme apresentado na figura 38.

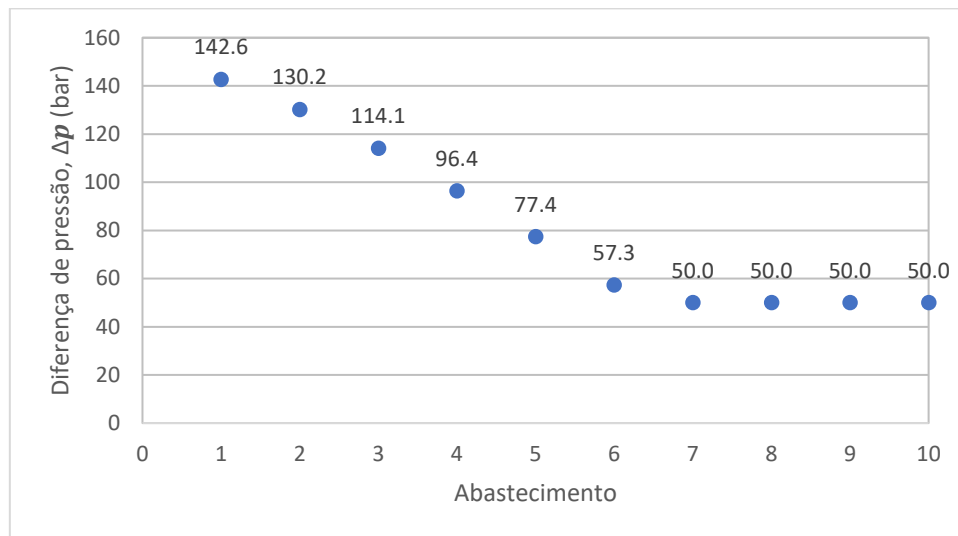


Figura 38 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário real

Na figura 38 é possível observar que a partir do sétimo abastecimento o diferencial de pressão estabelece-se no mínimo permitido, ou seja, 50 bar. Para que este valor seja cumprido, os últimos quatro abastecimentos não puderam ser completos, como se verifica nos valores da tabela 9. Assim se entende o porquê de nos últimos quatro abastecimentos a massa dispensada do segundo nível de pressão não ter sido crescente até final do processo.

7.2. Resultados do abastecimento de veículos ligeiros

No caso do abastecimento de veículos ligeiros, o número de veículos passa de um total de 10, caso de veículos pesados, para um cenário de 30 veículos, abastecendo 6 veículos por hora durante 5 horas.

As variáveis de decisão são as mesmas definidas para o problema dos veículos pesados, sendo alterada a questão do número de abastecimentos e o facto de serem considerados 3 níveis, ou seja, 3 *skids*.

Desta forma, foi novamente programado o Solver para minimizar o volume total de armazenamento com o objetivo de validar todos os abastecimentos, respeitando a massa de hidrogénio dispensada para os veículos e o diferencial de pressão entre o depósito do veículo e o armazenamento. Neste caso, foram de igual forma definidos dois cenários, um ideal e um real.

7.2.1. Resultados do cenário ideal para veículos ligeiros

Os resultados para o abastecimento dos veículos ligeiros obtidos no final de cada hora de abastecimento (5 veículos por hora) estão sumariados na tabela 10. Observa-se a existência de 3 *skids* de armazenamento com os seus volumes iguais a 7,63 m³, o que resulta num volume total de armazenamento de 22,89 m³.

Tabela 10 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos veículos ligeiros - cenário ideal

Hora de Abastecimento	Skid 1: $v = 7,63 \text{ m}^3$			Skid 2: $v = 7,63 \text{ m}^3$			Skid 3: $v = 7,63 \text{ m}^3$			p_{LV} (bar)	Δp (bar)	m_{LV} (kg)
	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	$m_{out H2,1}$ (kg)	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	$m_{out H2,2}$ (kg)	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	$m_{out H2,3}$ (kg)			
1	100,0	375,0	1,94	375,0	500,0	0,94	750,0	900,0	1,32	671,4	193,4	4,7
2			1,76			1,02			1,42			
3			1,59			1,08			1,52			
4			1,44			1,12			1,63			
5			1,31			1,14			1,75			

Tendo em conta o número de veículos a abastecer e a exigência de pressão do sistema, estes valores são consideravelmente aceitáveis. Foram respeitadas as variáveis de decisão previamente definidas e todos os veículos foram abastecidos com os esperados 4,70 kg de hidrogénio, tendo sido também assegurado o diferencial de pressão de 50 bar entre o depósito do veículo ligeiro e o armazenamento no final das 5 horas de abastecimento (30 veículos abastecidos).

Em relação ao hidrogénio que é dispensado por *skid*, verifica-se, tal como no abastecimento de veículos pesados, que a massa abastecida diretamente do primeiro *skid* diminui ao longo dos abastecimentos, ou seja, acontece o inverso ao que se sucede no segundo *skid* onde é solicitada cada vez mais massa. No terceiro *skid*, em que a pressão do hidrogénio é superior à pressão final no depósito no fim do abastecimento, verifica-se que na última hora de abastecimento já quase 50% da massa total do depósito do veículo no fim do abastecimento é proveniente do 3º *skid*, tendo em conta que os primeiros níveis vão perdendo capacidade de resposta à medida que os enchementos se vão sucedendo.

Com a figura 39, observa-se que o abastecimento no primeiro nível de pressão tem uma tendência decrescente ao longo das horas de abastecimento devido ao facto de ser o nível que armazena o hidrogénio a uma pressão mais “inútil”. Nos dois níveis de pressão mais elevados a tendência é a de fornecerem mais massa à medida que se vão desenrolando os abastecimentos. Ao final da terceira hora de abastecimentos, os níveis 1 e 3 estavam a despender a mesma massa de hidrogénio para os veículos.

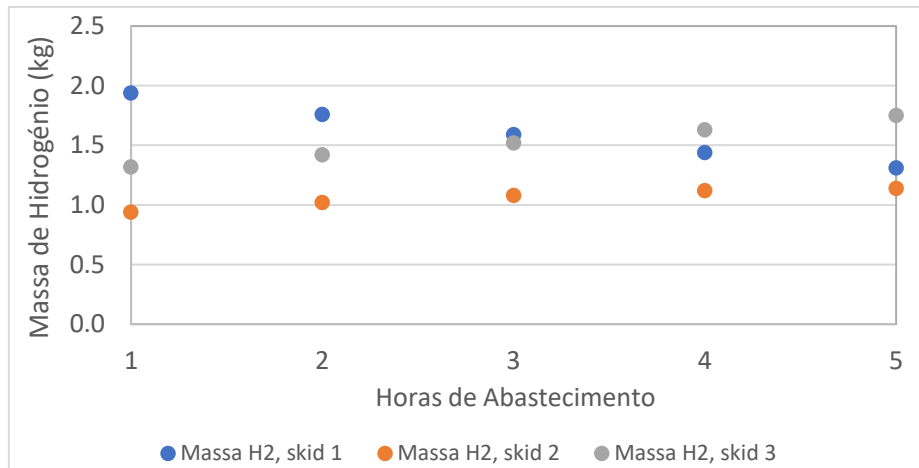


Figura 39 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário ideal

Assim como verificado nos veículos pesados, o valor da diferença de pressão Δp tem uma tendência linear decrescente verificando-se, no final do processo de abastecimentos, que esse valor atinge o mínimo de 50 bar. Esta análise é apresentada na figura 40.

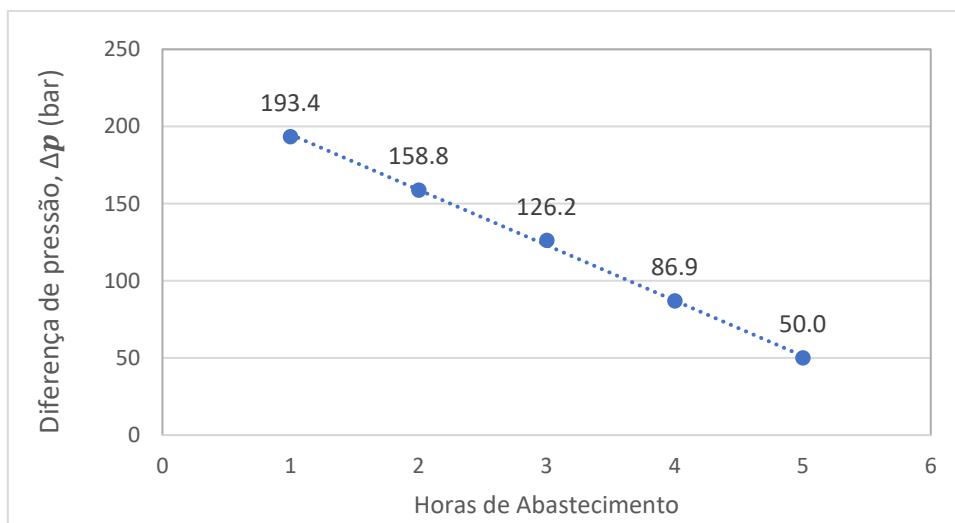


Figura 40 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário ideal

7.2.2. Resultados do cenário real para veículos ligeiros

Tal como aconteceu para os veículos pesados, é necessário considerar a simulação do problema considerando um cenário realista. Ou seja, no cenário real, os primeiros dois níveis de armazenamento e respetivos volumes e pressões serão iguais quer nos veículos pesados e nos veículos ligeiros ($11,5 \text{ m}^3$)

e apenas é adicionado um terceiro nível com hidrogénio armazenado a alta pressão num depósito de 5 m³. Após fixação destas condições, os resultados obtidos são os apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Análise de resultados do Solver para o abastecimento dos veículos ligeiros - cenário real

Hora de Abastecimento	Skid 1: $v = 11,15 \text{ m}^3$			Skid 2: $v = 11,15 \text{ m}^3$			Skid 3: $v = 5,00 \text{ m}^3$			p_{LV} (bar)	Δp (bar)	m_{LV} (kg)
	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	Out_{H2} (kg)	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	Out_{H2} (kg)	p_{min} (bar)	p_{max} (bar)	Out_{H2} (kg)			
1	135,3	375,0	2,01	319,9	500,0	0,62	750,0	900,0	1,58	671,4	165,5	4,7
2			1,87			0,71			1,61	671,4	107,1	4,7
3			1,75			0,80			1,65	671,4	52,1	4,7
4			1,63			0,87			1,70	633,6	34,0	4,5
5			1,67			0,79			1,74	630,4	32,2	4,5

Assim como se verificou no cenário real dos veículos pesados, neste caso dos veículos ligeiros a solução não permite o abastecimento total nas últimas duas horas de abastecimento, ficando o diferencial de pressão em torno dos 30 a 35 bar e a massa abastecida ronda os 4,5 kg, ou seja, a 200 gramas do abastecimento completo o que pode ser exequível, dependendo uma vez mais do CAPEX associado ao posto para esta solução e para uma onde sejam validados todos os abastecimentos.

Neste cenário verifica-se que a massa de hidrogénio proveniente do primeiro nível de pressão vai diminuindo ao longo dos abastecimentos e a solicitação ao nível máximo de pressão aumenta em cerca de 200 gramas entre a primeira e a última hora de abastecimento. Este fenómeno acontece, pois, a massa útil disponível nos níveis de menor pressão diminui mais rapidamente do que nos níveis de maior pressão uma vez que um fator determinante para a quantidade de massa útil disponível é a diferença de pressão entre os *skids* e o depósito do veículo e esse diferencial diminui ao longo dos abastecimentos.

A figura 41 apresenta diferenças em relação ao gráfico da figura 39. Aqui, o abastecimento a partir do primeiro nível de pressão, a partir da quarta hora de abastecimentos muda a sua tendência de decrescente para crescente enquanto o abastecimento do segundo nível toma o sentido oposto. Este fenómeno tem por base o facto destes contentores de armazenamento serem os mesmos utilizados no cenário real dos *BUS*. Desta forma, a partir da quarta hora de abastecimento o primeiro nível despende mais massa de hidrogénio para o veículo, massa esta a baixa pressão, mas que é compensada pela massa a elevada pressão proveniente do último nível de armazenamento. Nas primeiras horas verifica-se que o abastecimento pelos dois primeiros níveis necessita de uma compensação menor do *skid* 3, sendo que este apoio vai aumentando à medida que se vão abastecendo mais veículos.

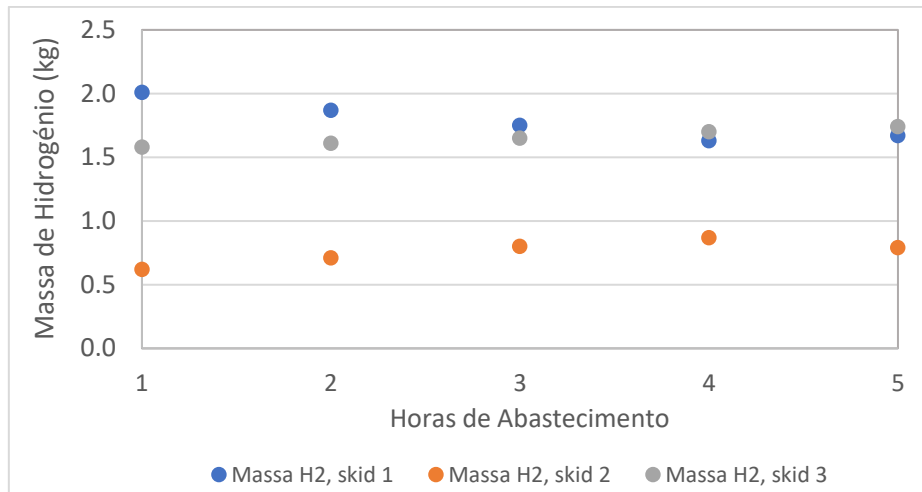


Figura 41 - Massa de hidrogénio dispensada por cada um dos níveis de armazenamento – cenário real

A figura 42 mostra que o diferencial de pressão se estabelece no mínimo a partir da quarta hora. Esse fenómeno só é possível pelo facto de os abastecimentos não serem feitos completamente. Caso os veículos fossem abastecidos com 4,7 kg de hidrogénio, como esperado, não seria possível termos um mínimo de 50 bar de diferença de pressão entre o armazenamento do veículo e do posto.

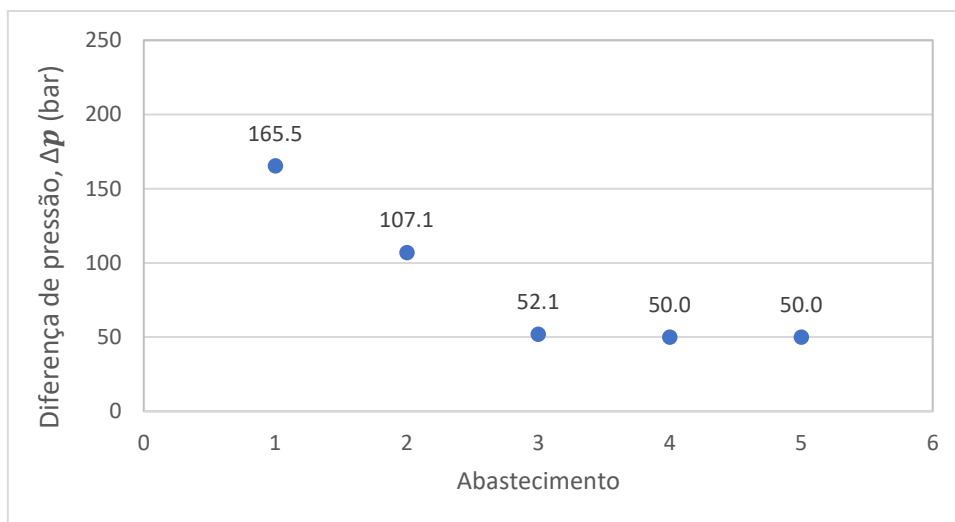


Figura 42 - Variação do diferencial de pressão (Δp) de cada abastecimento – cenário real

7.3. Análise de Sensibilidade

Após apresentados os resultados da simulação para o caso de estudo, é possível realizar uma análise de sensibilidade do impacto que algumas variáveis físicas têm no resultado da função objetivo, ou seja, no volume de armazenamento.

Nesta análise de sensibilidade apenas irão ter-se em conta casos ideais no abastecimento de veículos pesados. Esta premissa foi assumida uma vez que todos os abastecimentos são validados na garantia da massa de abastecimento (30 kg de abastecimento) e no diferencial de pressão entre o armazenamento do posto e do veículo (50 bar).

Para esta análise de sensibilidade serão assim estudadas as variações do volume final com a alteração da diferença de pressão (Δp); pressão mínima requerida no primeiro nível de armazenamento (p_{min1}), e as pressões máximas no primeiro e segundo níveis ($p_{máx1}$ e $p_{máx2}$, respetivamente). O cenário ideal do qual se parte para esta análise é o cenário apresentado na tabela 8, ou seja, $\Delta p = 50$ bar, $p_{min1} = 100$ bar, $p_{máx1} = 375$ bar e $p_{máx2} = 500$ bar.

7.3.1. Variação da diferença de pressão

Num cenário ideal de abastecimento de 10 autocarros, o diferencial de pressão exigido entre a pressão do depósito do veículo e a pressão do armazenamento do posto era de 50 bar. Com esta análise, pretende-se entender como varia o volume final necessário para um cenário ideal de abastecimento se for alterado esse valor de Δp para uma maior ou menor que 50 bar. Para além do volume necessário para um Δp de 50 bar, usou-se o Solver para otimizar o volume no caso deste diferencial ser de 10, 30, 70 e 90 bar. Após realizada a otimização, retiraram-se os valores de volume obtidos e, como tal, obtém-se a figura 43.

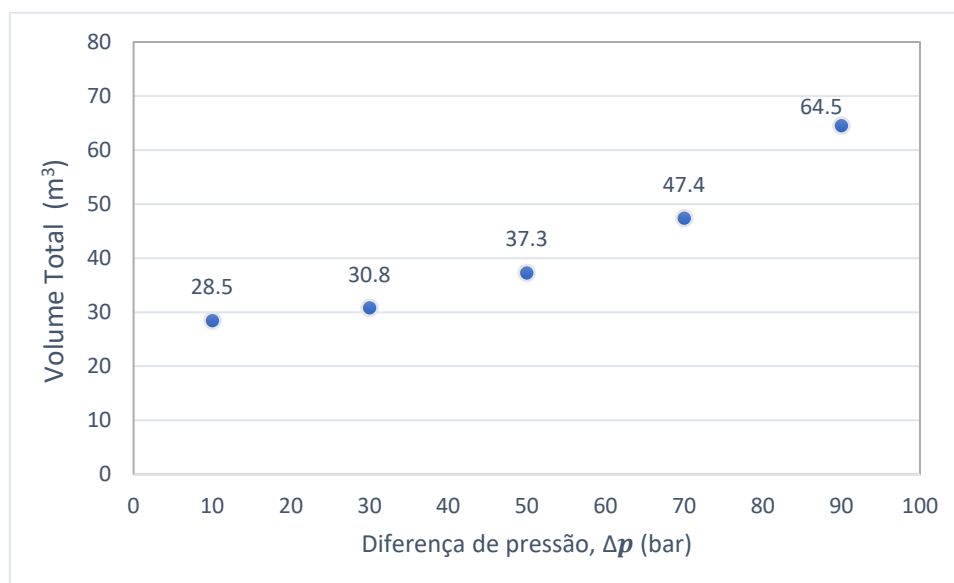


Figura 43 - Variação do volume total de armazenamento com o valor de Δp

É possível observar uma linha semelhante à de uma função exponencial em que o volume necessário para validação dos abastecimentos aumenta de forma quase exponencial com o aumento do valor de Δp . Desta forma, pode-se comprovar a real influência deste parâmetro de entrada no modelo de otimização, uma vez que um aumento de 20 bar desta variável tem uma necessidade de mais 10 000 litros de volume, o que acarreta um valor grande de investimento a ser realizado. Por outra via, no caso de ser possível operar o sistema apenas com a necessidade de se garantir um diferencial de 30 bar, seria possível poupar-se, aproximadamente, 7 m³.

7.3.2. Variação da pressão mínima no primeiro nível de armazenamento

Nesta segunda análise, o valor alterado para compreensão do ajuste do sistema foi o valor da pressão mínima requerida no primeiro nível de armazenamento. Em teoria, prevê-se que o aumento deste valor provoca uma diminuição do volume necessário tendo em conta que, quanto maior a pressão a que estiver o hidrogénio para um mesmo volume, mais massa útil está disponível. Posto isto, nesta análise pretende-se verificar se realmente esse fenómeno acontece e qual a variação de volume. O valor de p_{min1} foi alterado para 50, 75, 125 e 150 bar, tendo-se obtido os volumes totais apresentados da figura 44.

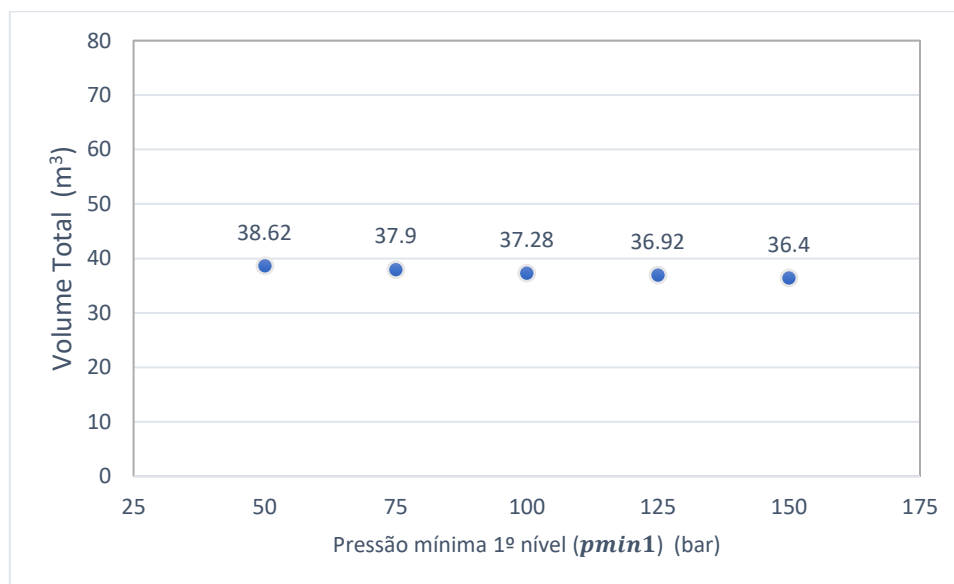


Figura 44 - Variação do volume total com o valor pressão mínima no primeiro nível de armazenamento

Verifica-se que o volume necessário diminui ligeiramente com o aumento da pressão mínima exigida no primeiro nível. Ainda assim observa-se que a variação é de cerca de 1 m³ por cada 25 bar de incremento de valor. Ou seja, este valor de entrada é influenciador no objetivo final mas a sua alteração em quase nada altera o custo de investimento e os valores das variáveis físicas do sistema.

7.3.3. Variação das pressões máximas no primeiro e segundo níveis

Na análise de sensibilidade que se segue é novamente estudado o comportamento do volume após a alteração do valor de entrada de pressão máxima no primeiro nível. A pressão máxima no primeiro nível é um parâmetro importante uma vez que condiciona também a pressão mínima do nível acima. O cenário ideal do qual se inicia a análise estabelece uma $p_{máx1}$ de 375 bar. Tal como observado na figura 36, espera-se uma diminuição do volume com o aumento da $p_{máx1}$. Foi otimizado o sistema para os seguintes valores de: 300, 350, 375, 400 e 425 bar. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 45.

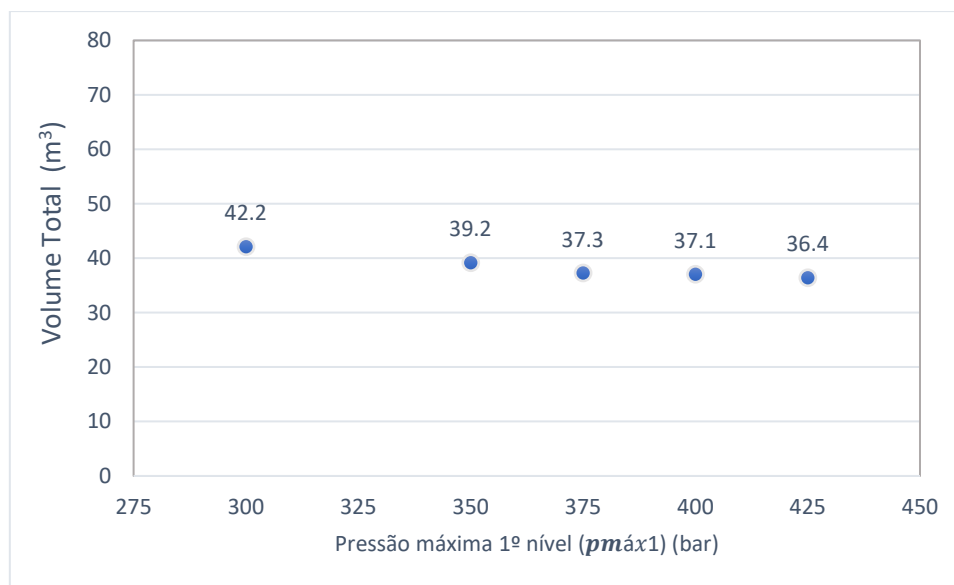


Figura 45 - Variação do volume total com o valor pressão máxima no primeiro nível de armazenamento

Verifica-se o esperado. Tal como na análise anterior, a variação do volume é decrescente com o aumento da pressão. Pode-se ainda retirar que essa variação é muito baixa, não sendo este um parâmetro fulcral no custo final do posto, bem como no seu funcionamento. Esta redução não é linear, mas numericamente é uma diferença de volumes menor para o que se observou na análise do subcapítulo 7.3.2.

O valor da pressão máxima do sistema (neste caso a $p_{máx2}$) é, em teoria, o parâmetro de entrada mais limitativo, mas também mais importante neste posto de abastecimento. Estima-se que a alteração deste *input* provoque variações bruscas no volume total necessário para armazenamento do hidrogénio. Tal como verificado nas alterações anteriores, sendo a mesma variável física, sabe-se que o volume diminuirá com o aumento da pressão máxima.

Neste caso particular, a análise permitirá saber qual a ordem de grandeza desta variação. Os valores de $p_{máx2}$ utilizados nesta análise são 400, 450, 500, 550 e 600 bar. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 46.

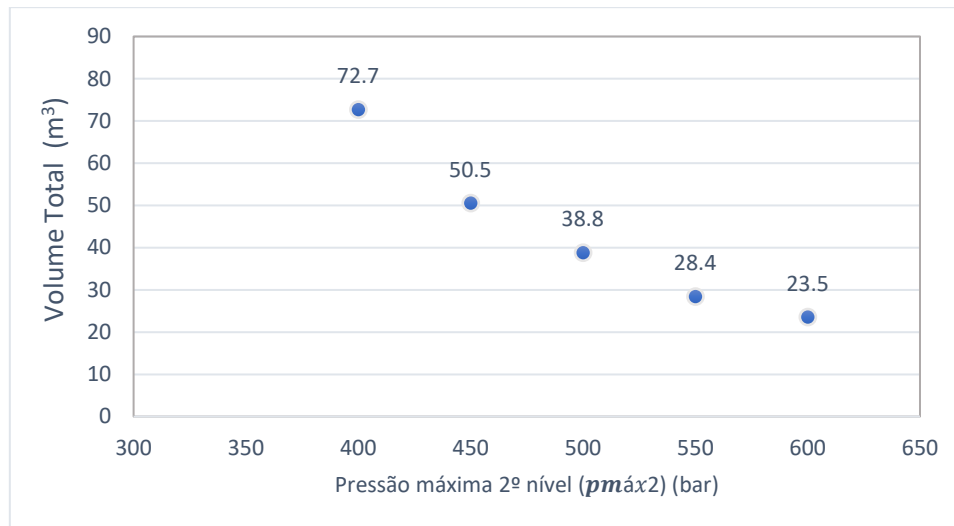


Figura 46 - Variação do volume total com o valor pressão máxima no segundo nível de armazenamento

A variação de volume com o aumento da pressão máxima do sistema é elevada e no caso de ser possível, por exemplo de 400 para 500 bar, o volume reduz, praticamente, para metade. A diminuição do volume com o aumento da pressão pode-se aproximar de uma função exponencial decrescente, uma vez que a variação vai diminuindo à medida que aumenta o valor da pressão. Por exemplo, de 400 para 500 bar, há uma redução de 50%, mas de 500 para 600 bar a redução percentual é de apenas 18%.

Com esta análise confirma-se que este valor é fundamental no dimensionamento de um posto de hidrogénio uma vez que a sua variação provoca mudanças bruscas do volume necessário e, consequentemente, mudanças do custo de investimento e do funcionamento físico do sistema.

7.4. Determinação do custo de investimento com o armazenamento de H_2

Neste subcapítulo será abordada a questão dos custos que um posto de hidrogénio com as características que o modelo estudado acarreta, sobretudo na aquisição dos seus componentes. É importante, para esta análise voltar a relembrar a composição de um posto de hidrogénio presente na figura 29. Considerando os componentes que um posto envolve, o fundamental na alteração do custo total de investimento de um posto de abastecimento é o armazenamento.

Todos os postos necessitam de um eletrolisador, de um compressor, de um *dispenser* e de todos os acessórios e mão-de-obra necessários. O componente que irá ser realmente fulcral na alteração de preços é o armazenamento.

Deste modo, e por razões de confidencialidade dos valores envolvidos no projeto, será apresentada neste capítulo a elaboração do modelo de custeio para o valor do armazenamento utilizando valores próximos dos reais para que se possa obter uma noção da influência deste no valor final de CAPEX. O CAPEX – *Capital Expenditure* – é o valor total de investimento num projeto. Na figura 47 é possível ver os valores percentuais do custo de cada componente do posto de abastecimento no custo total. Pode-se observar que as maiores percentagens de influência são o custo do equipamento de produção (30%), compressão (18%) e armazenamento (20%). Relativamente a esses três componentes, o eletrolisador e o compressor são componentes fixos e que existirão em qualquer posto com a mesma dimensão e características de trabalho. Todavia, o custo do armazenamento é o mais variável, dependendo da capacidade necessária para uma dada frequência de abastecimento.

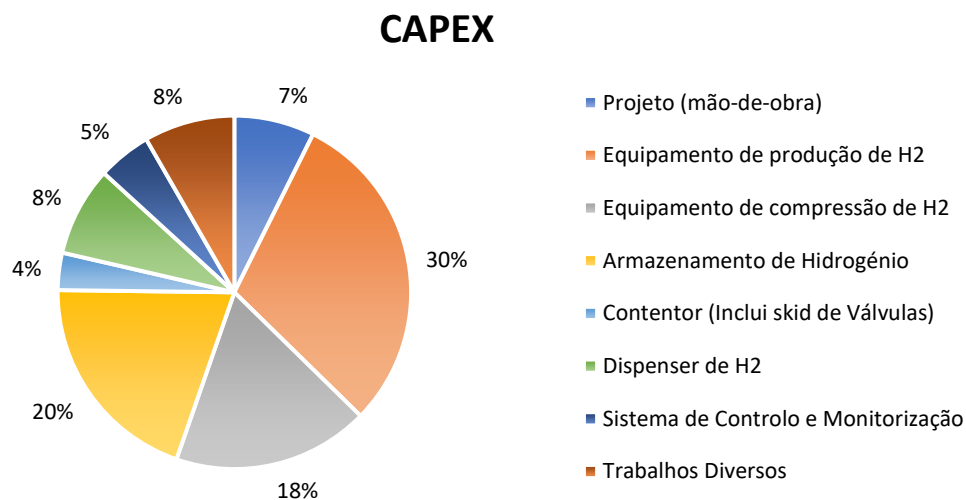


Figura 47 - Percentagem do custo de cada componente no CAPEX do posto

Desta forma, tornou-se pertinente o desenvolvimento de uma equação de custo para o sistema de armazenamento em função da capacidade de armazenamento de hidrogénio. Para tal, foi adotada a lei da potência. Esta função tem y como variável indefinida, x como variável definida, b é a constante de proporcionalidade e o expoente m , conforme equação (19).

$$y = b * x^m \quad (19)$$

A equação 19 consegue provar se há uma relação direta entre a variável x e y que, após certa manipulação matemática, permite traçar uma reta numa escala logarítmica onde m é o declive e $\log(b)$ o ponto de intersecção no eixo de $\log(y)$. Estas relações são dadas pela equação (20) e pela equação (21).

$$\log(y) = \log(b) + m * \log(x) \quad (20)$$

$$y = b + m * x \quad (21)$$

A lei de potência é adequada para descrever um sistema onde ocorrências de magnitude maior são mais raras e ocorrências de magnitude menores mais frequentes, apenas quando $m > 1$. Tomando em consideração que x e y variam entre zero e infinito e que o valor de b é positivo, esta função, para valores $m < 0$, demonstra uma relação exponencial negativa entre x e y . Para o valor $m = 0$, a função não demonstra nenhuma relação entre x e y . Para valores $1 > m > 0$, a lei demonstra uma ligeira relação logarítmica positiva entre x e y , que se acentua mais na proximidade de 1, tendo muito pouca relação com a proximidade de 0. Para o valor $m = 1$, demonstra uma relação linear positiva entre x e y . E, finalmente, para valores de $m > 1$, demonstra uma relação exponencial positiva entre x e y . Estas relações são importantes de forma a se poder analisar os resultados.

Desta forma, a função de custo do armazenamento de hidrogénio foi definida como base a Lei de potência discutida. Primeiramente, para a definição da função de custeio foram recolhidos que traduzem os preços atuais do mercado do componente analisado, organizados de forma anónima, provenientes de vendedores de sistemas. Foi efetuada uma pesquisa dos contentores utilizados no armazenamento de hidrogénio a 450 bar (pressão definida para efeitos de estudo) e retiraram-se os valores de custo de aquisição para diferentes capacidades de armazenamento (massa de hidrogénio), os quais são apresentados na tabela 12. Estes valores estarão anonimizados e substituídos pelas variáveis presentes na tabela

Tabela 12 - Custo e capacidade de diferentes contentores

Modelos comerciais	Preço (€)	Capacidade de armazenamento de hidrogénio (kg H ₂) (pressão de funcionamento 10 - 450 bar, 15°C)
Modelo 1	C1	229
Modelo 2	C2	496
Modelo 3	C3	1000

Com base nesta metodologia, foi definida a função de custos, na qual o custo de armazenamento de hidrogénio ($COST_{SC}$) depende do custo de referência (C_{ref}) para uma determinada capacidade de armazenamentos (SC), conforme apresentado na equação (22):

$$COST_{SC} = C_{ref} * SC_{ref} * \left(\frac{SC}{SC_{ref}} \right)^b \quad (22)$$

em que C_{ref} é o custo de referência que se obtém pelo quociente entre o custo médio calculado a partir dos valores da tabela 15 e a capacidade útil média, a qual corresponde a um valor de 617,39€/kg. Para este estudo assumiu-se que o valor médio de capacidade útil de armazenamento, SC_{ref} , corresponde a 575 kg.

Considerando que não existe uma relação de linearidade entre o custo do sistema e a capacidade de armazenamento de hidrogénio, é necessário determinar o valor do expoente de dimensionamento do sistema, o coeficiente b .

Recorrendo ao Matlab®, implementou-se o modelo “*Parameter Estimation with APOPT*” para estimar o valor do expoente com base numa regressão não linear. O modelo convergiu para um valor de $b = 0,60999$. Sendo assim, a equação de custo pode ser reescrita conforme demonstrado pela equação (23).

$$COST_{SC} = 617,39 SC_{ref} \left(\frac{SC}{SC_{ref}} \right)^{0,60999} \quad (23)$$

A função de custo da figura 48 apresentam a comparação do custo para diferentes coeficientes (de $a = 0,5$ a $a = 0,7$) verificando que as linhas se interseitam no ponto em que o SC é igual ao SC_{ref} , ou seja, quando o rácio é de 1. Ou seja, para uma capacidade de armazenamento de 575 kg, estima-se que o custo de contentores utilizados no armazenamento de hidrogénio a 500 bar, o seu custo ronde os 535 000 €.

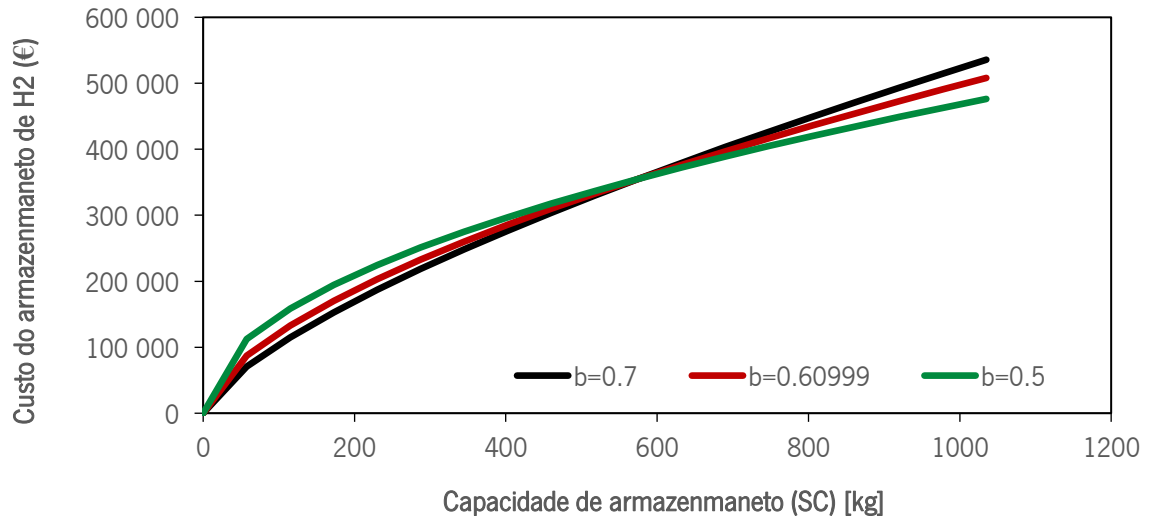


Figura 48 – Parametrização do custo de investimento do armazenamento de hidrogénio

Importa salientar que, esta função de custos é tão mais ajustada à realidade quantos mais modelos de contentores forem incluídos na análise para a determinação de todos os coeficientes e variáveis identificados pelo modelo.

8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

8.1. Conclusões

O abastecimento de hidrogénio em veículos é uma realidade próxima de chegar aos nossos dias em maior quantidade. Há já alguns exemplares de veículos a hidrogénio presentes em Portugal, mas ainda não está ao nível dos grandes países europeus como a Alemanha, Bélgica, Suécia, etc.

A perspetiva do futuro recente passa pelo aparecimento dos veículos pesados a hidrogénio pois ainda há muita dúvida em torno da segurança rodoviária dos veículos ligeiros a hidrogénio devido à pressão elevadíssima a que este se encontra armazenado.

Esta dissertação permitiu aprofundar mais o conhecimento acerca do potencial energético do hidrogénio e da forma como este pode ser produzido, armazenado e abastecido. O abastecimento de hidrogénio é um processo complexo e que envolve várias variáveis físicas, dando origem a um número de restrições funcionais elevado.

O objetivo deste trabalho foi cumprido, tendo sido apresentados dois cenários – um real e um ideal – de abastecimento de veículos a hidrogénio tendo por base um caso de estudo real ao qual a empresa Grupo Petrotec concorreu para dimensionar e desenvolver o posto.

Conclui-se que a pressão de trabalho, a massa útil de hidrogénio e o volume de armazenamento são as restrições mais importantes do sistema de abastecimento e a sua variação pode provocar mudanças drásticas das condições necessárias para desempenhar o solicitado.

O volume de armazenamento é a variável fundamental do posto de abastecimento, quer em termos funcionais e de custo de investimento. Observou-se que com o aumento da massa útil necessária tem de se aumentar o volume de armazenamento, tal como se diminuirmos a pressão de trabalho. Para se reduzir este fator fulcral as melhores soluções são aumentar a pressão de trabalho, exigindo um maior trabalho de compressão e uma maior resistência dos componentes do posto ou diminuir a diferença de pressão necessária para o abastecimento.

Em suma, o modelo utilizado foi também útil ao Grupo Petrotec para ajuda no caso de estudo real, ficando a partir destes definidos os volumes e pressões de trabalho definidos para o Posto a desenvolver tal como o comportamento do mesmo ao longo dos abastecimentos.

8.2. Trabalhos Futuros

Todo o processo em torno do desenvolvimento de um posto de hidrogénio está ainda numa fase embrionária e de aprendizagem constante em relação ao funcionamento do mesmo bem como restrições que este tem de cumprir. Após a elaboração deste modelo de dimensionamento, o futuro deste projeto prevê o melhoramento do modelo de otimização para soluções híbridas de abastecimento comum e simultâneo de veículos pesados e ligeiros bem como a rápida adaptação do modelo aos múltiplos fatores de entrada que lhe são fornecidos.

Em relação ao modelo de custeio, o processo elaborado para o armazenamento pode ser efetuado para outros componentes, como por exemplo o compressor, caso seja necessária a introdução de mais que um compressor no posto e com diferentes valores de funcionamento. Com esta análise será possível a criação de um modelo de funcionamento e custeio integrado que a partir dos valores físicos de entrada permitirá à empresa a obtenção rápida e ótima dos valores de funcionamento e económicos do posto de abastecimento de hidrogénio, de forma a obter uma solução ótima do ponto de vista do funcionamento e do custo.

REFERÊNCIAS

- [1] “Grupo Petrotec,” [Online]. Available: <https://www.petrotec.pt/>. [Acedido em 27 Setembro 2021].
- [2] I. Abe, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEN, Office Tera, Chiba, Japan.
- [3] A. Zuttel, “Materials for Hydrogen Storage,” *MaterialsToday*, pp. 24-33, 2003.
- [4] “LennTech,” [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/h.htm>. [Acedido em 28 Setembro 2021].
- [5] S. Shiva Kumar e V. Himabindu, “Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review,” *Materials Science for Energy Technologies*, pp. 442-454, 29 Março 2019.
- [6] Universitat Politecnica de Valencia3, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=piBaLYf6JbU&t=3s&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 13 Outubro 2021].
- [7] M. M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem e M. Danish, “Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis,” *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, pp. 80-93, Fevereiro 2015.
- [8] M. F. A. Kamaroddin, “ResearchGate,” Agosto 2018. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-alkaline-electrolysis-cell-34_fig4_327179309. [Acedido em 13 Outubro 2021].
- [9] F. M. Santos, “CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UMA TECNOLOGIA PARA A GERAÇÃO DISTRIBUÍDA,” Coimbra, 2003.
- [10] A. Zuttel, “Hydrogen storage methods,” *Naturwissenschaften*, pp. 157-172, 2004.
- [11] Universitat Politecnica de Valencia4, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=uoAdOyD9ccw&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 25 10 2021].
- [12] Universitat Politecnica de Valencia5, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=557w5wlZ1TA&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 26 10 2021].
- [13] S. Mathison, “How Advanced Hydrogen Fueling Protocols can Improve Fueling Performance & H2 Station Design,” em *Mission Hydrogen Webinar*, Online, 2020.
- [14] K. Reddi, A. Elgowainy, N. Rustagi e E. Gupta, “Impact of Hydrogen SAE J2601 fueling methods on fueling time of light-duty fuel cell electric vehicles,” *International Journey of Hydrogen*, pp. 16675-16685, 16 Maio 2017.
- [15] International Standard Organization, *ISO 19880-1 - Gaseous Hydrogen - Fuelling Stations*, ISO, 2020.
- [16] “U.S. Department of Energy,” [Online]. Available: https://afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_production.html. [Acedido em 29 Setembro 2021].
- [17] A. Basile, S. Liguori e A. Iulianelli, “Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production,” *Woodhead Publishing Series in Energy*, pp. 31-59, 15 Fevereiro 2015.
- [18] “Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY,” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>. [Acedido em 29 Setembro 2021].

- [19] Universitat Politecnica de Valencia1, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=1xxUEPOXWeE&t=5s&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 29 Setembro 2021].
- [20] M. Wullenkord, K.-H. Funken, C. Sattler e R. Pitz-Paal, "Hydrogen Production by Thermal Cracking of Methane – Investigation of Reaction Conditions," *18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010*, 2010.
- [21] P. Parthasarathy e K. S. Narayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield: A review," *Renewable Energy*, pp. 570-579, 31 Janeiro 2014.
- [22] [Online]. Available: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification>. [Acedido em 29 Setembro 2021].
- [23] Universitat Politecnica de Valencia2, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=HCfZFhoZgO4&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 29 Setembro 2021].
- [24] M. Binder, M. Kraussler, M. Kuba e M. Luisser, "Hydrogen from biomass gasification," 2018.
- [25] [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=OmhuFw6g5GI&t=2s&ab_channel=ASSET-Hydrogen.
- [26] M. Ni, D. Leung, M. Leung e K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel Processing Technology*, pp. 461-472, 12 Novembro 2005.
- [27] [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=qQNFx5sUnoU&t=2s&ab_channel=ASSET-Hydrogen.
- [28] F. M. Santos e F. A. Santos, "O Combustível "Hidrogénio"," *Educação, Ciência e Tecnologia*, pp. 252-270, 2005.
- [29] Office of EERE, "U.S. Department of Energy," Outubro 2017. [Online]. Available: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/01/f46/fcto_fc_stationary_power_apps.pdf. [Acedido em 3 11 2021].
- [30] "Hydrogen Fuel Cells Slovakia," [Online]. Available: <https://fuelcell.sk/fuel-cell-stationary-system/>. [Acedido em 3 Outubro 2021].
- [31] SFC Energy, "SFC Energy," [Online]. Available: <https://www.sfc-defense.com/en/products/jenny/>. [Acedido em 3 Novembro 2021].
- [32] Universitat Politecnica de Valencia6, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=82SMJ3QGQSQ&t=5s&ab_channel=ASSET-Hydrogen. [Acedido em 3 Novembro 2021].
- [33] Cosmo Engineering Co., Ltd., [Online]. Available: <https://www.cosmoeng.co.jp/english/service/ctg02/hydrogen/methanolcracking.html>. [Acedido em 30 Setembro 2021].
- [34] [Online]. Available: <https://www.instructables.com/Separate-Hydrogen-and-Oxygen-from-Water-Through-El/>.
- [35] T. & S. G. Kulkarni, "Enzymatic Glucose Biofuel Cell and its Application," *Journal of Biochips & Tissue chips*, p. 000111. 10.4172/21530777.1000111., 2015.
- [36] H. Ozcan, "Experimental and Theoretical Investigations of Magnesium-Chlorine Cycle and its Integrated Systems," Dezembro 2015.

- [37] PlugPower, “PlugPower,” [Online]. Available: <https://www.plugpower.com/fuel-cell-power/gensure/>. [Acedido em 3 Novembro 2021].
- [38] K. Field, “CleanTechnica,” [Online]. Available: <https://cleantechnica.com/2018/08/11/hydrogen-fuel-cell-battery-electric-vehicles-technology-rundown/>. [Acedido em 7 Novembro 2021].
- [39] Green Car Congress, “Green Car Congress,” 4 Março 2014. [Online]. Available: <https://www.greencarcongress.com/2014/03/20140304-honda.html>. [Acedido em 8 Novembro 2021].
- [40] D. Melideo e D. Baraldi, “CFD analysis of fast filling strategies for hydrogen tanks and their effects on key-parameters,” *International Journal of Hydrogen Energy* 40, pp. 735-745, 29 Novembro 2014.
- [41] L. Xiao, J. Chen, Y. Wu, W. Zhang, J. Ye, S. Shao e J. Xie, “Effects of pressure levels in three-cascade storage system on the overall energy consumption in the hydrogen refueling station,” *International Journal of Hydrogen Energy* 46, pp. 31334-31345, 2021.
- [42] Ferreira ACM, Rocha AMAC, Teixeira SFCF, et al (2012) On Solving the Profit Maximization of Small Cogeneration Systems. In: (Eds.) BM et al. (ed) ICCSA 2012 - 12th International Conference on Computational Science and Its Applications - Lecture Notes in Computer Science Journal. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, pp 147–158

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO

Produção de H₂ a partir de Gás Natural

Este método baseia-se na mistura de gases hidrocarbonetos (metano maioritariamente) e uma grande quantidade de não-hidrocarbonetos (azoto e dióxido de carbono) [16].

Steam Methane Reforming (SMR)

O SMR é o mais comum e mais económico-eficiente método para a produção de hidrogénio. Cerca de metade do hidrogénio produzido a nível global advém deste método. Apesar de ser um método maduro e usado frequentemente, este apresenta desvantagens, tais como problemas na transferência de massa e energia e elevada deposição de carbonáceos durante a reação [17] (equação (24)).



Nesta reação, dá-se a mistura a alta temperatura de metano e vapor de água, com a presença de um catalisador. Podemos observar que esta reação é endotérmica, uma vez que é necessário o fornecimento de 206 kJ por mole de metano para que esta reação ocorra. Para além da produção de hidrogénio, esta reação origina monóxido de carbono, dióxido de carbono residual, carbonários, vapor residual e metano por reformar. Normalmente há um excesso na injeção de vapor de água da reação para que haja mais produção de hidrogénio e menor formação de monóxido de carbono. Para que a produção de H₂ sob este método seja mais eficiente, estima-se que a relação estequiométrica H₂O/CH₄ seja de 2 para 3 e a temperatura esteja entre os 700 e 800°C [17].

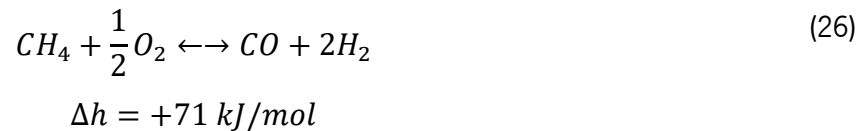
CO₂ Reforming

Este processo, ainda sem tecnologia industrial estabelecida, sugere a reação de metano com dióxido de carbono, numa reação endotérmica em ambiente com temperatura superior a 700°C, originando hidrogénio e monóxido de carbono [18] (equação (25)).



Partial Oxidation (POX)

A oxidação parcial é uma forma de produção de hidrogénio em que o metano e outros hidrocarbonetos presentes no gás natural reagem com uma quantidade limitada de oxigénio (retirado do ar atmosférico) que não é suficiente para oxidar os hidrocarbonetos em oxigénio e água [18] (equação (26)).



Esta reação é exotérmica, ou seja, aquando do momento da reação, há libertação de calor. Os produtos desta reação são hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono residual e outros componentes. A temperatura ótima para se dar esta reação é de 600°C na presença de catalisador ou entre 1000 a 1500°C sem catalisador. Uma vez que esta reação é exotérmica, pode ser encadeada com o processo SMR estabelecendo assim uma forma de produção de hidrogénio em que não é necessária fonte externa de calor [19].

Thermal Cracking

A decomposição termo-solar do metano representa um processo que permite a produção de hidrogénio sem gerar emissões de CO₂ (figura 49). A energia solar fornece o calor necessário para que se dê o *thermal cracking* do metano [20] (equação (27)).



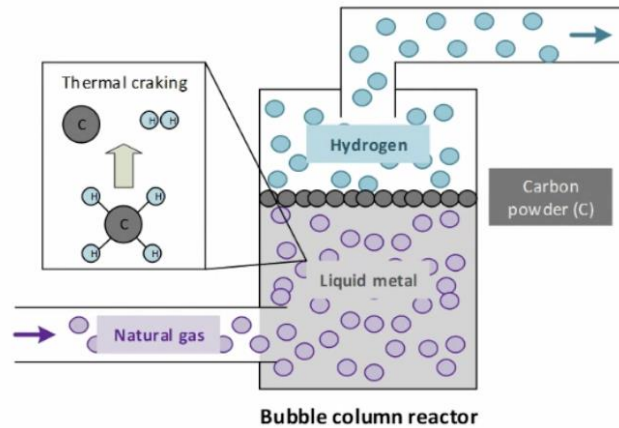


Figura 49 - Esquema Thermal Cracking [9]

Estamos perante uma reação endotérmica que não origina dióxido de carbono e apenas tem como produtos de reação o hidrogénio e carbono pulverizado. A temperatura ótima nesta reação de produção está entre 700 e 1800 °C. Os catalisadores podem ser usados para diminuir a temperatura fornecida ao sistema [19].

Produção de H₂ a partir de Carvão

Steam Gasification

A produção de hidrogénio a partir da gaseificação de vapor originado na queima de carvão (figura 50) é uma das mais eficientes e eficazes técnicas de produção de hidrogénio derivado de biomassa. De todos os processos termoquímicos para a produção deste elemento, este é o que apresenta a maior razão estequiométrica de hidrogénio produzido tendo em conta o combustível fóssil fornecido ao sistema. O tipo de biomassa, o tamanho das partículas de carvão, a temperatura de reação, o rácio vapor/carvão e adição de catalisadores são condicionantes importantes para o resultado final de todo este processo [21].

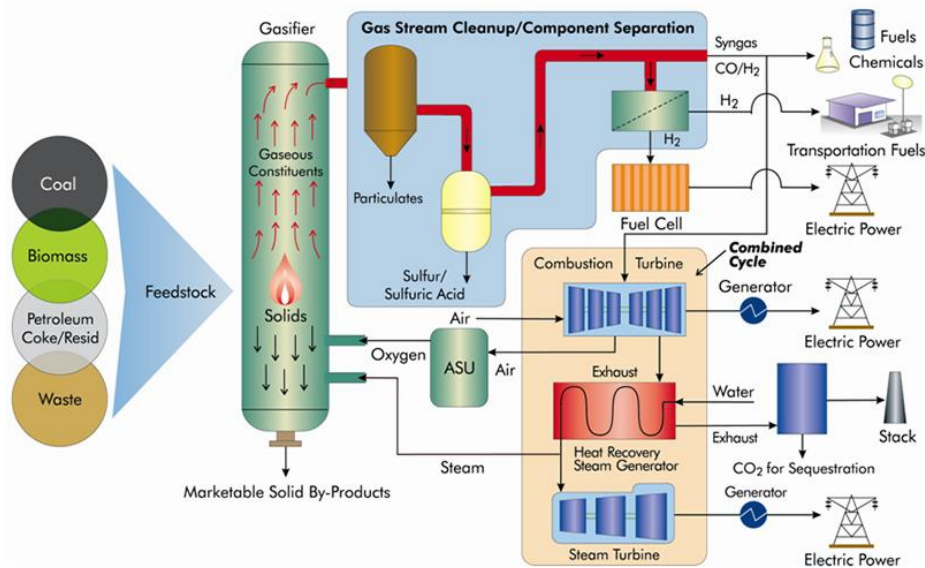


Figura 50 - Esquema Steam Gasification [22]

Este processo envolve uma pirólise a 1200°C seguida de uma conversão de resíduos orgânicos sólidos (600-1000°C). Nesta forma de produção de hidrogénio, as temperaturas podem ir até 2000°C e a pressão a 3 MPa. Há também desvantagens, como é o caso da deposição de materiais sólidos, elevada produção de dióxido de carbono, dióxido de enxofre e cinza. Uma central de cogeração pode conter um sistema deste tipo para aliar a produção de hidrogénio à produção de calor e energia [23].

Cracking

Este método para a formação de hidrogénio inicia-se com a quebra de carvão inserido numa fornalha. O vapor resultante da queima do carvão entra num circuito onde entra em contacto com um condensador e termina numa fase de seleção composta por dois tanques de separação a alta e baixa pressão. No tanque de alta pressão extraímos metano, etano e hidrogénio e no tanque de baixa expressão é possível a retenção de etano e propano. Deste processo resultam resíduos tais como gasolina e partículas de carvão residuais [23].

Produção de Coque

Os fornos modernos de produção deste tipo de carbonáceo, derivado da hulha, produzem gás para permitir a operação das fornalhas. Deste gás, é também possível a extração de hidrogénio usando condensadores de baixa temperatura. Deste processo resulta a formação de hidrogénio, coque, metano e líquidos residuais. É estimado que 60x10⁹ Nm³ de hidrogénio sejam obtidos através deste método [23].

Produção de H₂ a partir de Petróleo

Partial Oxidation

O petróleo é constituído por plantas terrestres, plantas marítimas e animais depositados há mais de 106 anos e a uma profundidade variável entre 1 e 4 quilómetros. Estes depósitos de seres vivos são ricos em compostos azotados e sulfurosos. Para além disso, o petróleo tem uma grande proporção de compostos de azoto e enxofre comparando com as quantidades encontradas no carvão e no gás natural.

A oxidação parcial do petróleo, usando o petróleo remanescente do processo de destilação do mesmo, é um dos mais usados métodos para a produção de hidrogénio a nível mundial. Este processo consiste na conversão de vapor, oxigénio e hidrocarbonetos em hidrogénio e óxidos de carbono, com ou sem catalisador. Os valores ótimos de temperatura para a execução deste método situam-se nos 590 °C, caso haja a presença de um catalisador e 1150-1315°C no caso da inexistência de catalisador. As pressões de funcionamento variam entre 1 e 10 MPa.

A oxidação parcial fornece energia para as quebras de ligação das partículas constituintes do vapor. Os gases residuais podem ser usados na sintetização de metanol ou usados como catalisador para aumentar a produção de hidrogénio [23].

Hydrocracking

O processo de *hydrocracking* é usado para converter óleos pesados em óleos leves e gasolina. Este método requer a introdução de hidrogénio e calor. O hidrogénio não é introduzido no estado puro, mas sim inserido em Nafta. O objetivo deste meio de obtenção de hidrogénio é obter este elemento no seu máximo de pureza. Este processo envolve uma preparação dos materiais com um hidrotratamento para remoção de metais, enxofre, azoto e oxigénio. A conversão de metais pesados decorre em vários estágios do processo de *hydrocracking*, a alta pressão, com a presença de catalisadores e sua temperatura ótima de funcionamento situa-se entre os 320 °C e os 400 °C. O valor ótimo de pressão é de 10 MPa [23].

Produção de H₂ a partir de Álcoois

Metanol

O metanol pode ser quebrado num reator, numa reação endotérmica com a presença de catalisadores, com o objetivo de produzir um gás de síntese com resíduos de metanol, éter e metano (figura 51).

Este processo submete o gás formado a duas passagens num sistema de membranas que permite a recolha de hidrogénio do monóxido de carbono formado no reator. A decomposição catalítica do metanol com a reformação de vapor tem lugar em células combustíveis de etanol a temperaturas superiores a 250°C. É possível realizar a quebra de metanol através de processos foto catalíticos [23] (equação (28)).

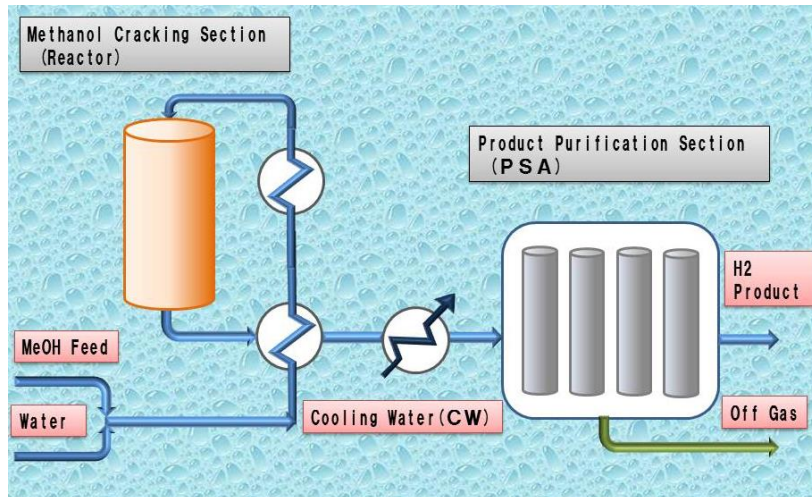
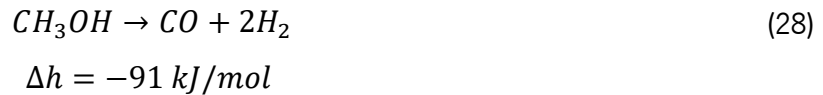
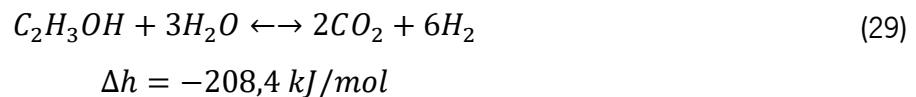


Figura 51 - Esquema de Methanol Cracker [32]

Etanol

No que diz respeito ao etanol, podemos dizer que esta é uma fonte de hidrogénio bastante promissora uma vez que pode ser considerada como fonte renovável quando proveniente da biomassa (equação (29)).



Esta reação foi profundamente estudada usando catalisadores baseados em níquel, cobre, cobalto e metais nobres. A reação é extremamente endotérmica e requer alta temperatura, normalmente em torno dos 600 °C. A esta temperatura a reformação do etanol é responsável pela formação de uma mistura de hidrogénio e dióxido de carbono e é necessário ir a uma segunda reformação para aumentar a produção de hidrogénio e eliminar o dióxido de carbono existente até então [23].

Produção de H₂ a partir de Biomassa

Gasificação

Gasificação é a conversão termoquímica de um carbonáceo combustível sólido num gás produtor (constituído por hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos pesados) na presença de um agente específico de gasificação (figura 52).

Este processo é constituído por três fases importantes: evaporação da humidade até serem atingidos os 150 °C; pirólise, com libertação de voláteis (hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, metano, etc) entre 200 e 650 °C; reação de voláteis no gás produtor entre os 650 e os 1000 °C e reação heterogénea da cadeia [24]. Este processo tem uma eficiência teórica de 54% [25].

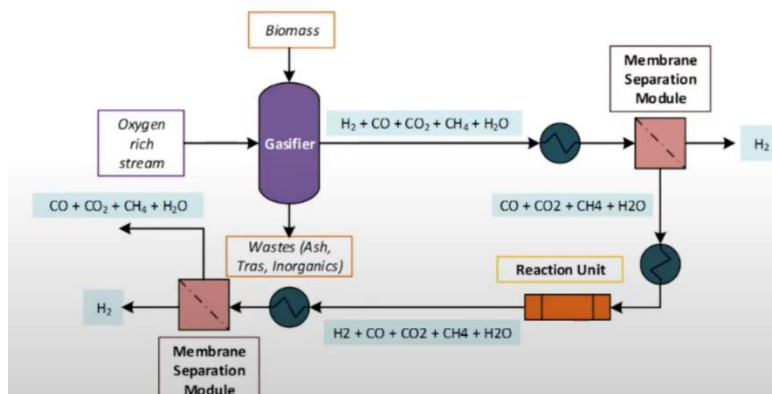


Figura 52 - Esquema da gasificação da biomassa [15]

Pirólise

A pirólise é o aquecimento da biomassa até a temperatura de 350-500 °C a uma pressão variável entre 0,1 e 0,5 MPa na ausência de ar para que seja possível a obtenção de óleos, cinzas e componentes gasosos. Pode existir pirólise lenta ou rápida. Como a lenta origina maioritariamente a produção de cinzas, não é a mais vantajosa para a produção de hidrogénio. Deste modo, opta-se pela pirólise rápida, que é um processo executado a alta temperatura em que a biomassa é queimada rapidamente na ausência de ar e produz vapor e, conseqüentemente, um líquido negro e espesso designado de bio-líquido. Os produtos obtidos neste modelo de produção de hidrogénio são: hidrogénio, metano e óxidos de carbono no vapor; alcatrão e óleos no bio-líquido; cinza e pequenos pedaços de carbono no estado sólido. Por fim, realiza-se uma separação catalítica dos constituintes do vapor, separando o hidrogénio dos restantes constituintes, obtendo hidrogénio puro, como está demonstrado no esquema da figura 53 [26].

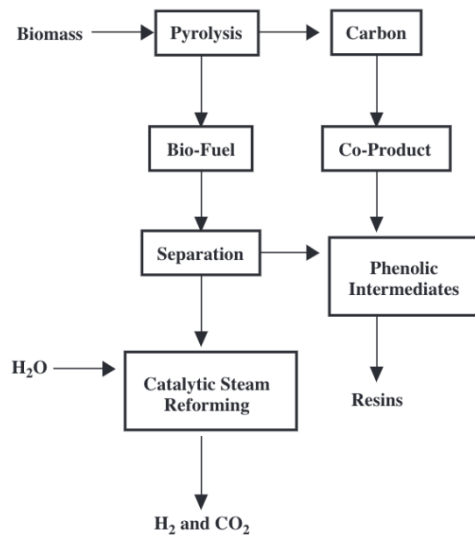


Figura 53 - Formação de hidrogénio através de pirólise de biomassa [16]

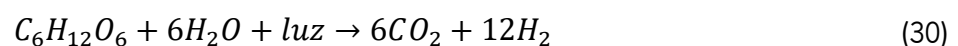
Produção de H₂ a partir de Processos Biológicos

Biofotólise

A Biofotólise é um processo em que organismos vivos produzem hidrogénio através do armazenamento da energia da luz solar em forma de energia química. Existem duas formas de produção de hidrogénio por Biofotólise: decomposição fotolítica da água em hidrogénio e oxigénio; extração do hidrogénio armazenado na biomassa. Este processo é pouco relativizado no que toca à utilização do hidrogénio em ambiente industrial e tem uma eficiência de apenas 10%.

Fotofermentação

Este processo consiste na transformação de matéria orgânica em hidrogénio através da bactéria roxa e microalgas derivado de um processo de nitrogenase executado por uma série de enzimas. A produção de hidrogénio sob esta forma tem um rácio de 800-900 mmol/h/litro. Como o nome indica, este processo apenas acontece na presença de luz e as microalgas ricas em substâncias sulfurosas libertam hidrogénio em vez de oxigénio aquando da fotossíntese [25] (equação (30)).



Fermentação Escura

Uma bactéria anaeróbica pode produzir hidrogénio estando no escuro num substrato desde que esteja em constante hidratação. Neste modelo, a produção de hidrogénio é realizada a partir do metabolismo anaeróbico do ácido pirúvico. A produção, neste caso, pode chegar até 77 mmol/h/litro.

Caso a temperatura ambiente seja cerca de 35°C, estamos perante a fermentação escura no modo mesofílico. Se a temperatura rondar os 55 °C impõe-se o modo termofílico. As vantagens deste processo de produção de hidrogénio residem na grande quantidade de produção, a não necessidade de luz, a variedade de substratos a poderem ser usados e a facilidade de manuseamento de reatores.

Produção de H₂ a partir de água por Termólise

A termólise é um processo de extração de hidrogénio a partir de hidrocarbonetos ou água através do fornecimento de energia sob a forma de calor. Esta forma de produção tem uma eficiência global de 40% e os custos de produção de hidrogénio por este método são 60% inferiores aos custos associados a processos de eletrólise.

A termólise pode ser efetuada de três formas diferentes: média temperatura (< 830 °C); alta temperatura (830 °C < T < 2330 °C) e diretamente a partir da água (>2330 °C). Qualquer um destes processos coincidem com reações endotérmicas pois é sempre necessário o fornecimento de energia ao sistema para que se dê a produção de hidrogénio.

Termólise a média temperatura

A termólise da água a média temperatura pode ser feita através de dois ciclos distintos:

Ciclo I-S: o hidrogénio é gerado a partir de água, iodo (I₂), dióxido de enxofre (SO₂) e calor. O processo inicia-se quando a água reage com o dióxido de enxofre e o iodo a 120 °C originando ácido hipossulfuroso e iodeto de hidrogénio. De seguida, a 830 °C, dá-se a equação 2, em que o ácido por ação da temperatura se decompõe em água, dióxido de enxofre e oxigénio. Na equação 3, à temperatura de 300-450 °C dá-se a decomposição do iodeto de hidrogénio em hidrogénio puro e iodo. Os produtos deste ciclo são o oxigénio e o hidrogénio [27]. Processos podem ser descritos pelas equações (31) a (33).



$$\Delta h = -216 \frac{kJ}{mol}$$



$$\Delta h = -216 \frac{kJ}{mol}$$



$$\Delta h = -12 \frac{kJ}{mol}$$

Ciclo Ca-Br-Fe: Este ciclo requer vários patamares de energia, atingindo os 750 °C. Estas variações de temperatura reduzem a eficiência do processo para 40%, uma vez que não existe uma boa conexão entre as condições de temperatura necessárias ao bom funcionamento do sistema e as temperaturas que as fontes externas de calor conseguem fornecer ao ciclo [27]. As figuras 54 e 55 ilustram os dois ciclos.

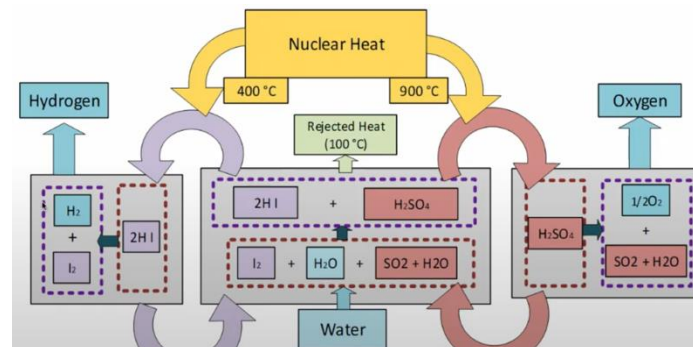


Figura 54 - IS Cycle [17]

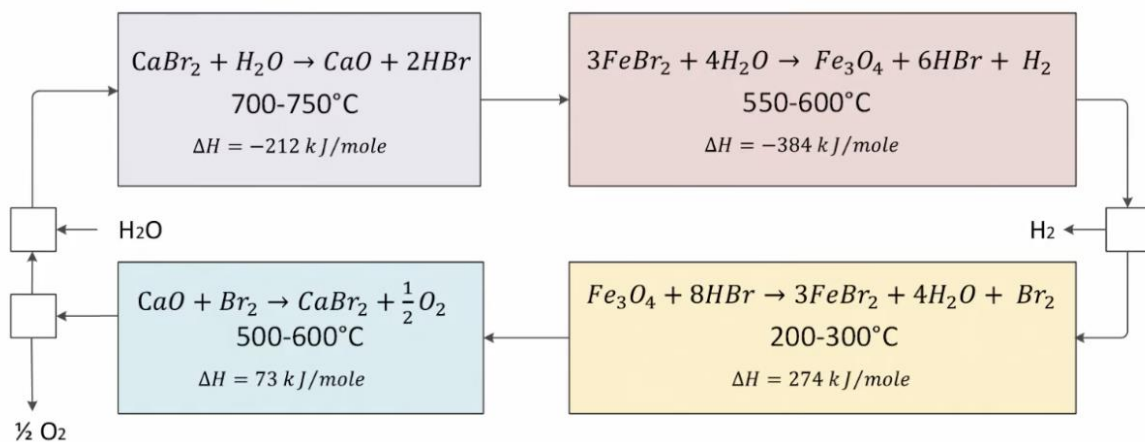


Figura 55 - Ca-Br-Fe Cycle [27]

Termólise a alta temperatura

A produção de hidrogénio também é possível através da realização de termólises a alta temperatura. Neste método, as temperaturas são superiores a 1500 °C e é possível produzir hidrogénio a partir de água usando um método de dois estágios com o uso de óxidos de ferro. O primeiro passo da produção é extremamente endotérmico e favorável termo dinamicamente e dá-se a cerca de 2200 °C e pressão de 1 bar [27] (equação (34)).

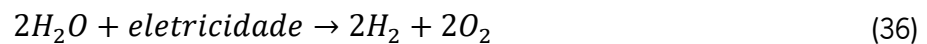


Já o segundo passo de decomposição da água é exotérmico e dá-se a temperaturas próximas de 700 °C. O problema deste ciclo é que as partículas de óxidos de ferro são facilmente desativadas na primeira reação [27] (equação (35)).



Produção de H₂ a partir de água por eletrólise

A eletrólise da água é uma forma de produção de hidrogénio que utiliza energia elétrica para a separação dos componentes da água, o hidrogénio e o oxigénio. O rendimento total deste método ronda os 95 %. [28] (equação (36)).



A eletricidade necessária para a realização da decomposição da água pode ser proveniente de fontes renováveis de energia, como solar, eólica, etc., de modo a tornar o processo global mais sustentável e ambientalmente menos impactante (figura 56). A utilização de fontes renováveis na eletrólise da água torna este processo perfeitamente limpo. A eletrólise apresenta desvantagens tais como as grandes quantidades de energia necessárias para a sua realização e o facto de se usar constantemente eletricidade produzida a partir de combustíveis fósseis não renováveis [28].

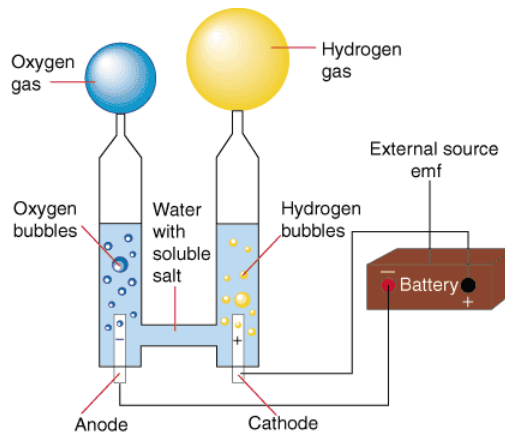


Figura 56 - Eletrólise da água [33]

Aplicações do Hidrogénio

O Hidrogénio tem diversas aplicações nos dias de hoje, uma vez que as células de combustível são cada vez mais recorrentes na nova tecnologia. Estas células podem ter aplicações estacionárias e não estacionárias, dependendo do destino final das mesmas. A inovação neste mercado é constante e a cada ano que passa, aparece uma nova aplicação das células de combustível, que são duas ou três vezes mais eficientes que as tecnologias comuns de combustão. Para além disso elas são flexíveis no que toca ao combustível que as alimenta, silenciosas e necessitam de pouca manutenção. A aplicação do hidrogénio reduz a dependência de importação de energia e reduz as emissões de dióxido de carbono, melhorando a qualidade do ar respirável pela população.

Aplicações estacionárias do Hidrogénio

As células combustíveis a hidrogénio podem ser usadas em diversos propósitos estacionários. Estas células não necessitam de combustão, pelo que reduzem a emissão de gases poluentes. Podem também ser usadas em escalas diferentes, ou seja, pode-se desenvolver uma célula combustível para fornecer energia a um computador portátil, como se pode desenvolver uma capaz de fornecer energia a uma casa.

Em relação às aplicações estacionárias, as células combustíveis podem ser usadas como fonte de energia primária, energia de backup e utilização em centrais de cogeração [29].

No domínio da energia primária, as células combustíveis são compatíveis com outras fontes de energia, quer sejam tradicionais ou renováveis. Esta integração de fontes de energia contribui para o aumento da economia circular, no capítulo dedicado ao consumo de energia. Hoje em dia, a população é composta por “*prosumers*”, um nome criado pela junção dos conceitos de produtor e consumidor,

tendo em conta que muitas casas são já energeticamente sustentáveis pois produzem energia necessária para os seus consumos diários através de fontes de energia renováveis. Por exemplo, hoje em dia é possível a colocação de células combustíveis estacionárias com recursos provenientes de turbinas hídricas, painéis solares ou baterias, em locais comuns para o utilizador como os centros comerciais, *data centers*, etc.



Figura 57 - Célula combustível instalada numa loja IKEA [26]

Na figura 57, é possível a visualização de uma célula combustível instalada numa loja IKEA. Esta célula produz cerca de 2,000,000 kWh de eletricidade por ano, o que significa uma redução de 1218 toneladas de dióxido de carbono emitido [30].

Uma outra aplicação estacionária das células de combustível a hidrogénio está relacionada com a energia de *backup*. A elevada dependência que todos os edifícios e instalações têm da energia proveniente da rede apresenta um grande número de vulnerabilidades. Após o furacão Sandy, que ocorreu em 2012 e afetou a costa Este dos EUA e as Caraíbas, aumentou significativamente o número de utilizações das células combustíveis de backup, nomeadamente nas torres de telecomunicações que não podem parar de operar e para isso precisam constantemente de energia.

As células combustíveis de *backup*, quando utilizadas num período igual ou inferior a 3 dias, são mais vantajosas financeiramente em relação aos geradores a bateria. Os EUA importam cerca de 200,000 células por ano provenientes da Panasonic, do Japão, o que faz desta empresa líder mundial no fabrico de células de backup [29] (figura 58).



Figura 58 - Célula de backup energético a hidrogénio [37]

Recentemente, foram introduzidas células combustíveis em centrais de cogeração, como parte do sistema de produção de energia e calor simultaneamente. O calor dissipado pela célula combustível é recuperado e usado para aquecer ou arrefecer instalações industriais, edifícios comerciais e sistemas energéticos. Esta utilização deste calor dissipado permite reduzir o funcionamento da caldeira, reduzindo as emissões de gases poluentes e prejudiciais para o ambiente. Maioritariamente, a energia dissipada em forma de calor das células combustível é usada para aquecer, mas pode ser incluída no circuito reversível dos *chillers* para arrefecimento de um determinado sistema [29].

Resumidamente, as células combustíveis estacionárias são, hoje em dia, frequentemente usadas em espaços como hospitais (backup), *data centers* (energia primária), espaços comerciais (energia primária e backup) e estabelecimentos prisionais (backup). Estas são as mais frequentes aplicações estacionárias, aumentando a passos largos os locais onde estas podem ser inseridas, em proporção com o avanço e maior conhecimento desta tecnologia.

Aplicações não estacionárias do Hidrogénio

Após serem apresentadas diversas aplicações estacionárias do hidrogénio como fonte de energia, serão agora abordadas as aplicações não estacionárias das células combustíveis alimentadas por este elemento.

Dentro das aplicações não estacionárias do hidrogénio existem dois subdomínios: portabilidade e transportes. A portabilidade é, como o nome indica, a capacidade de transportar de um lado para o outro uma célula combustível capaz de fornecer energia a um sistema, conforme a necessidade do mesmo (figura 59).



Figura 59 - Célula combustível portátil – JENNY 600s [27]

A célula combustível na figura 45 é uma JENNY 600s, uma célula combustível portátil, com um peso a rondar os 1,7 kg. Esta célula tem uma capacidade de carregamento de 600 Wh por dia, 25 W de potência nominal e uma tensão de 10 a 30 Volts. Opera entre -32 °C e 55 °C e até uma altura de 4000 m. Em relação às dimensões, a célula apresenta um comprimento de 18 cm, altura 25 cm e profundidade de 7 cm, assemelhando-se a uma pequena mochila, capaz de ser transportada com facilidade [31].

No entanto, a grande fatia do bolo das aplicações não estacionárias do hidrogénio e células a hidrogénio é ocupada pelos transportes. A mobilidade a hidrogénio é, cada vez mais, uma perspetiva real e ideal de futuro, pelo que hoje em dia as tecnologias desenvolvidas para a mobilidade a hidrogénio estão em processo de maturação e otimização para que, brevemente, se possa monopolizar o consumo desta fonte de energia, por substituição dos combustíveis fósseis.

Para a utilização do hidrogénio como fonte de energia nos transportes há requisitos/necessidades que têm de ser cumpridos para que este conceito seja realmente exequível e real nos próximos tempos [32]:

- Rápido início de movimento e a frio, ou seja, necessita-se que o automóvel possa iniciar o movimento assim que este é ligado e que não seja necessário um período de aquecimento para iniciar a mobilidade;
- Volume reduzido do depósito de hidrogénio, para facilitar a sua manutenção e substituição em caso de necessidade;
- Elevado rácio energia/massa, ou seja, uma massa volúmica energética elevada;
- Potência suficiente para acelerações rápidas, cerca de 90 kW é o valor estimado para automóveis de tamanho médio;
- Reabastecimento em tempos semelhantes ao do reabastecimento a gasóleo e gasolina, em contrapartida com as horas necessárias para o carregamento de um veículo elétrico;

- Tempo de vida útil entre 5 000 e 10 000 horas de funcionamento, 20 000 no caso de um veículo pesado;
- Emissões inexistentes ou com valores superbaixos;
- Custo competitivo em comparação com os combustíveis existentes.

Iniciando este exercício pelos autocarros, é possível observar que estes têm elevado potencial para a mobilidade a hidrogénio uma vez que possuem um fundo plano com dimensões suficientes à instalação dos componentes necessários ao armazenamento e circulação do hidrogénio desde o tanque até às células combustíveis. Estes automóveis podem ser abastecidos autonomamente na sua base e têm de ser recorrentemente intervencionados por pessoal específico no domínio da manutenção. Hoje em dia, ainda não é financeiramente vantajosa a troca dos autocarros a diesel pelos autocarros a hidrogénio. A tabela 13 relaciona os autocarros a diesel, elétricos e a hidrogénio e apresenta os resultados obtidos.

Tabela 13 - Estudo económico comparativo autocarro a diesel, elétricos e a hidrogénio [32]

ATUAL/POTENCIAL	HYDROGEN BUS	ELECTRIC BUS	DIESEL BUS
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	12 m; 35-40 lugares		
	Holding period: 12 anos		
	Availability: 85%/95%	Availability: 90%/95%	Availability: 95%/95%
CAPEX (EUR)			
PREÇO DE COMPRA	620,000/400,000	450,000/350,000	230,000/250,000
PREÇO POSTO	2,400,000/2,000,000	1,000,000	-
COMBUSTÍVEL			
TIPO	Hidrogénio (350 bar)	Eletricidade	Diesel
CONSUMO (100 KM)	8,6/6,5 kg	150 kWh	40 L
CUSTOS DE MANUTENÇÃO (EUR)			
AUTOCARRO/KM	0,37/0,26	0,30/0,26	0,26/0,26
POSTO	80,000	30,000	10,000
MANUTENÇÕES	60,000/30,000	90,000/60,000	-

É possível, então, comprovar que o custo total de autocarro/km tende para igualar no futuro, sendo que atualmente, tendo em conta apenas e só o ponto de vista financeiro, os autocarros a diesel são os mais vantajosos.



Figura 60 - Autocarro a hidrogénio usado em Tóquio nos Jogos Olímpicos [28]

Os requisitos e conclusões apresentadas acima relativamente aos autocarros, repetem-se nos outros tipos de transportes pesados, tais como camiões e comboios. No que diz respeito aos veículos ligeiros, a figura é semelhante à observada nos pesados, mas há um maior investimento e incentivo à transição diesel-hidrogénio (exemplo da figura 61), uma vez que isso provocaria uma diminuição brusca na emissão de gases poluentes. Para isso é necessário:

- Reduzir o tamanho dos depósitos e do carro;
- Estender a rede de infraestruturas de abastecimento de hidrogénio;
- Aumentar a durabilidade dos componentes para diminuir os custos e a necessidade de manutenção.

Em suma, os preços devem ser reduzidos e a performance destes automóveis aumentada [32].



Figura 61 - Hyundai ix35 FC [28]

O Hyundai representado na figura 47, apresenta as seguintes características:

- Hidrogénio a 700 bar, 5,6 kg;
- 5 min de tempo de abastecimento;
- Autonomia de 650 km;
- 0,84 kgH₂/ 100 km;
- 125 kW (165 cv);
- FC: 95 kW – eficiência de 60%;
- Inicia em 30s e a -30° C.

Estes valores e características aproximam-se dos valores e características dos veículos convencionais, pelo que apenas fica a faltar essa aproximação a nível financeiro. Estas são as aplicações não estacionárias atualmente disponíveis pelo que a inovação tecnológica irá levar a um aumento desta gama, aumentando a dependência do mercado em relação ao hidrogénio.

APÊNDICE 2 – INTERPRETAÇÃO DA NORMA ISO 19880

Fonte de Hidrogénio – Eletrolisador

No contexto geral dos postos de abastecimento de hidrogénio, o abastecimento de hidrogénio ao armazenamento de baixa pressão pode ser feito de quatro formas distintas:

- Produção 'in loco', através de um eletrolisador ou tecnologias de processamento de combustível;
- Trailers contendo hidrogénio gasoso;
- Depósitos de hidrogénio líquido;
- Pipelines.

Neste caso em concreto a ser elaborado no Grupo Petrotec, o posto a ser dimensionado conta com a produção local de hidrogénio com recurso a um eletrolisador alcalino, tipo já abordado previamente no capítulo direcionado para os tipos de eletrólise. A ISO 19880, no seu ponto dedicado à produção local de hidrogénio através da eletrólise da água, afirma que o eletrolisador deverá ser instalado de acordo com as instruções do fornecedor que devem cumprir a ISO 22734. A produção de hidrogénio 'in loco' a partir da eletrólise da água vai permitir a obtenção de hidrogénio à saída a uma pressão de 35 bar e um caudal mássico de cerca de 8 kg/h (valores retirados da ficha técnica do eletrolisador a usar no posto). O objetivo a médio prazo da produção de hidrogénio é que esta seja feita com recurso a 100% de energia renovável, sendo que no seu pico de funcionamento, o sistema de eletrolisador e fonte de alimentação consomem 51,7 kWh/kg de hidrogénio produzido, e tem a capacidade de produzir 192 kg por dia, ou seja, consome no máximo, 9,9 MWh de energia elétrica por dia. Este componente pode ser instalado no interior de um pavilhão ou num contentor e a temperatura ambiente do contentor tem de estar entre -20 °C e +35 °C. O volume do componente é de cerca de 6,6 m³.

Armazenamento de hidrogénio no posto

Num posto de abastecimento de hidrogénio existem dois tipos de armazenamento: baixa e alta pressão. O armazenamento de baixa pressão situa-se entre a fonte de hidrogénio e o compressor. O hidrogénio a alta pressão é armazenado a jusante do compressor. As garrafas/cilindros usados para armazenamento de hidrogénio devem ser fabricadas de acordo com as normas nacionais ou regionais e para o ciclo de vida antecipadamente designado. O sistema deve estar desenhado de uma maneira a que, caso haja conexão entre sistemas com diferentes pressões, não pode haver sobre pressurização do *buffer* a menor pressão devido a um erro de dimensionamento do sistema.

O design destes componentes de armazenamento deve conter meios apropriados para atuação em caso de fogo, tal como sistemas de *venting*acionados por sensores de pressão e temperatura, barreira antifogo e proteção fixa com água.

As garrafas devem estar seguras e nos seus suportes e estes devem ser capazes de absorver as forças que derivam do funcionamento do sistema. O design do layout das garrafas de hidrogénio devem considerar o risco de chama ou pontos de fuga de uma garrafa para segurança das garrafas adjacentes. A estação deve conter considerações de segurança sobre deflagração de uma detonação transitória na zona de armazenamento de hidrogénio comprimido. Todos os grupos de garrafas devem estar equipados de válvulas manuais e automáticas para sua própria segurança e possível desativação [15].

Recomendações acerca do local de armazenamento do hidrogénio

O armazenamento do hidrogénio comprimido pode ser feito no chão, ao nível do posto, subterrâneo ou em *rooftops*. No caso do posto em estudo, o armazenamento será feito ao nível do posto, no chão, pelo que será interpretada a norma em relação a este tipo de armazenamento. Quando o armazenamento de hidrogénio está colocado acima do solo, este deve estar situado em lugar a céu aberto ou num edifício específico criado com as condições necessárias ao armazenamento de hidrogénio no seu interior. Os contentores de garrafas de armazenamento de hidrogénio devem ser construídos de forma apropriada para suportar a massa das garrafas e o material de construção tem de ser não-combustível e proteger o sistema da formação de gelo. Para além disso, se é antecipado um teste com água, o sistema tem então de ser desenhado para suportar o peso das garrafas cheias com água [15].

Compressor de Hidrogénio

O compressor é um componente fundamental no processo de abastecimento pois é responsável pela definição da pressão de abastecimento do veículo, uma vez que é o último processo onde a variação de pressão é positiva. Cada compressor deve estar equipado com válvulas de alívio de pressão ou instrumentos similares capazes de prevenir a entrada do sistema em sobrepressão. A tubagem usada no elemento deve ser compatível com a descrita anteriormente capaz de transportar hidrogénio de forma segura. Deve ser feita uma compensação suficiente a esse nível para suporte de vibrações ou movimentos do compressor para que não haja possibilidade de existência de fugas ou danos na tubagem. Estes compressores devem estar referenciados para hidrogénio em particular e deve estar devidamente protegida a entrada de hidrogénio no processo de compressão para que não entre ar e não se criem

misturas inflamáveis. O risco associado ao acesso, instalação, manutenção e operação do componente deve estar identificado e sinalizado e devem ser definidas medidas para proteger o equipamento de eventos perigosos. Cada compressor deve estar equipado com meios de despressurização de todas as partes do sistema para efeitos de manutenção.

Quando o risco em termos de manutenção obrigar à purga do hidrogénio do sistema, o compressor deve estar equipado com um sistema para purgar o hidrogénio capaz de injetar um gás inerte (azoto) no sistema e tornar a manutenção possível [15].

Controlo e monitorização

O compressor deve estar instalado com sistemas de controlo de segurança para assegurar determinadas condições de pressão e temperatura. Estes valores não devem exceder os níveis limites operacionais, principalmente a pressão de entrada e temperatura e pressão de saída. Deve ser instalado um sistema tipo alarme e/ou *shutdown* como medidas preventivas alternativas.

A pressão de entrada no compressor deve ser monitorizada por um indicador de pressão com um sistema preventivo que não permita a formação de vácuo à entrada que tem como consequência a entrada de ar. Este sistema deve encerrar o compressor antes da chegada deste à pressão atmosférica à entrada do mesmo. Deve também existir um medidor de oxigénio do à entrada do compressor e se a sua percentagem volúmica exceder os 1% o compressor deve ser imediatamente e automaticamente desligado. Em relação à temperatura final à saída do último estágio de compressão (ou do *chiller* no caso da existência deste) deve estar instalado um sensor de temperatura capaz de interromper o processo após atingida uma determinada temperatura limite predefinida. O mesmo se aplica à pressão de saída [15].

Filtragem de hidrogénio

Os filtros e separadores são componentes importantes pois previnem o aumento da concentração de impurezas no hidrogénio gasoso. Estes componentes devem ser dimensionados para o máximo caudal de gás esperado e para as impurezas expectáveis. Quando apropriado, devem estar instalados tanques de colheita de impurezas acoplados aos sistemas de filtragem em que o filtro e o separador devem estar unidos numa só unidade. Quando é necessária a remoção de líquidos e produtos condensados, deve ser dada ao gás a temperatura de ponto de orvalho desses líquidos com atenção à temperatura do hidrogénio para não causar congelamento na passagem de hidrogénio e bloqueio das tubagens.

Os sistemas de filtragem devem ser monitorizados e devem ter manutenções preventivas para não haver risco de entupimento de tubagens. Medidores de pressão à saída dos filtros podem ser indicadores do nível de entupimento do filtro.

Quando é necessário um separador para remoção de líquidos e condensados, um sistema de descarga manual ou automático dos tanques de colheita deve ser instalado [15].

Sistemas de venting

A ventilação de hidrogênio é típica numa estação de abastecimento de hidrogênio e devem ser tomadas medidas para garantir que os riscos decorrentes da ventilação sejam minimizados. Os requisitos de tubagens devem ser aplicados à tubagem de suporte de pressão do sistema de ventilação. O sistema de *venting* deve ser projetado para não se romper em caso de ignição de uma mistura inflamável de hidrogênio e ar no sistema.

O sistema de ventilação deve ser projetado para o impulso do jato de descarga. A reação desse impulso nas forças e momentos do bocal do PRD também deve ser abordada para garantir que o PRD seja devidamente suportado e que a integridade do sistema de tubulação de alta pressão e do tubo de ventilação seja mantida.

As chaminés de ventilação devem ser projetadas para serem capazes de transportar correntes de raios sem efeitos adversos, a menos que estejam protegidos de outra forma. A tubagem da ventilação de hidrogênio e as válvulas/dispositivos/sistemas associados devem ser eletricamente aterrados e ligados conforme exigido pela IEC 60204-1 para fornecer proteção contra os riscos do desenvolvimento de cargas elétricas, correntes elétricas parasitas, eletricidade estática e raios.

Os respiros de sistemas de alta pressão podem ser conectados desde que devidamente dimensionados, levando em consideração o possível fluxo de mais de uma fonte.

A posição das chaminés de ventilação de hidrogênio deve ser levada em consideração no layout da instalação e deve ser tal, que a ventilação possa ser usada para operação, manutenção e para permitir a despressurização em situações de emergência [por exemplo, quando houver um incêndio nas proximidades] sem criar condições perigosas. Deve-se considerar a temperatura do hidrogênio que é exalado e o efeito que isso pode ter na massa volúmica do gás exalado.

O local de saída de ventilação deve estar disposto para descarregar ao ar livre e de modo a não gerar risco para pessoas, estruturas vizinhas ou áreas de pessoal, e deve considerar as distâncias de segurança para linhas elétricas e outras fontes de ignição, entradas de ar e aberturas de edifícios. A chaminé de

ventilação não deve descarregar onde possa ocorrer acúmulo de hidrogênio, como abaixo dos beirais dos edifícios.

Os cálculos de dispersão de hidrogênio e calor irradiado devem ser realizados para estabelecer a localização e a altura das saídas da chaminé de ventilação.

Os supressores de chamas não são necessários para sistemas de ventilação que seguem os requisitos deste documento. Os dispositivos de contrapressão usados em sistemas de ventilação de hidrogênio com recuperação de gás ou sistemas de exclusão de atmosfera devem ser projetados para as recomendações específicas de ventilação de hidrogênio.

As saídas podem ser verticais para cima, horizontais ou em qualquer direção intermediária. Os tampões não devem ser usados.

As chaminés de ventilação devem ser projetadas para evitar a coleta de água (gelo) e detritos orgânicos que podem impedir ou prejudicar o processo de ventilação.

Drenos e pontos de acúmulo de água devem ser protegidos do congelamento para evitar bloqueio ou quebra da chaminé de ventilação. Na avaliação de risco do posto de abastecimento deve ser considerada a prevenção do acúmulo de água, incluindo a de condensação, na saída da chaminé de ventilação (ou outros requisitos para proteção contra congelamento).

Quando a avaliação de risco considerar apropriado, os sistemas de ventilação, particularmente aqueles com saída vertical, devem ser equipados com uma válvula de drenagem de água na parte inferior da chaminé de ventilação. Os sistemas de ventilação de hidrogênio devem ser protegidos contra os perigos causados pela entrada de detritos, animais e/ou insetos dentro dos tubos de ventilação, resultando em obstrução potencial. Protetores de ventilação equipados com telas de arame (por exemplo, conexões de lama) podem ser usados desde que o tamanho de malha adequado seja selecionado para evitar obstrução ou bloqueio do fluxo.

Para saídas horizontais (T-vent ou ventilação de saída única), o plano de corte não deve estar voltado para baixo se a velocidade de saída for suficientemente alta para que a direção da liberação seja determinada pela orientação do plano de corte. A tubulação de saída pode ser levemente inclinada para baixo para evitar a entrada de água se forem tomadas medidas para evitar que a pluma ou jato aponte para baixo, por exemplo, através de liberação de baixa velocidade, ou pelo uso de um plano de corte voltado para cima para velocidades de saída que são suficientemente altas para que a direção de liberação seja determinada pela orientação do plano de corte.

Locais e edifícios contendo equipamentos de hidrogênio

Os recintos e edifícios que contenham sistemas de hidrogênio devem ser construídos com materiais não combustíveis. Os requisitos para a resistividade ao fogo do piso, paredes, teto e quaisquer aberturas (portas, janelas) devem ser definidos por avaliação de risco.

Se o piso, as paredes e o teto forem incluídos para proteger o sistema de hidrogênio de fontes de incêndio ou para reduzir as distâncias de segurança do sistema de hidrogênio a objetos externos devido a um incêndio dentro do invólucro, estes devem ter uma classificação de resistência ao fogo apropriada para o cenário e, quando aplicável, prever tempo para a intervenção do corpo de bombeiros.

O projeto de invólucros e edifícios deve considerar as condições ambientais apropriadas para o local de instalação. Onde aplicável, por exemplo, a possibilidade de chuva forte, inundação ou neve, vento e cargas sísmicas deve ser considerada.

Os invólucros devem atender às partes relevantes da IEC 60529 para evitar a entrada de água ou sujeira/poeira ou exposição de pessoas a perigos potenciais quando a avaliação de risco indicar que tais medidas são apropriadas. Consulte também IEC 60068-1 se forem necessários testes ambientais adicionais.

Pressupõe-se que os edifícios cumpram os códigos e regulamentos de construção locais aplicáveis.

Onde a ventilação passiva ou ativa é confiável para prevenir misturas inflamáveis, a taxa de ventilação deve manter uma fração de volume abaixo de 25% do limite inferior de inflamabilidade (LFL), de acordo com a IEC 60079-10-1. Onde graus de liberação contínuos ou primários, conforme definido na IEC 60079-10-1, são previstos, uma fração de volume menor pode ser apropriada.

O equipamento dentro dos volumes de diluição em torno dos pontos de vazamento potenciais, conforme definido na IEC 60079-10-1, deve ser adequado para a classificação da área. O sistema e o equipamento de ventilação devem estar em conformidade com as disposições apropriadas da série IEC 60079.

Sempre que a ventilação for usada, os requisitos mínimos de taxa de ventilação do sistema devem ser determinados por teste e/ou análise e especificados. A taxa mínima de ventilação necessária para evitar a formação de misturas inflamáveis devido a liberações normais e esperadas (por exemplo, vazamentos naturais de acessórios ou permeação de hidrogênio através de materiais não metálicos), deve ser fornecida sempre que o processo contiver hidrogênio sob pressão, seja o sistema está em operação ou não.

Taxas de ventilação mais altas, se necessárias para lidar com o gerenciamento de falhas, podem ser fornecidas continuamente (quando o sistema está operando) ou iniciadas por um sistema de detecção de gás inflamável, por exemplo, mediante medição do limite inferior de ativação.

A queda de pressão no sistema de ventilação e a pressão externa máxima na saída do sistema de ventilação devem ser levadas em consideração como critérios importantes de projeto.

Os gabinetes que contêm equipamentos elétricos não classificados, não adequados para operação em áreas classificadas, que dependem de ventilação ativa para proteção contra a formação de uma atmosfera inflamável, devem ser purgados com trocas de ar suficientes antes da energização de tais equipamentos.

A falha da ventilação ativa ou a detecção de gás inflamável em um invólucro na fração de volume máxima de 25% do LFL de hidrogênio ou qualquer outro gás inflamável presente deve causar o corte do fornecimento de hidrogênio e outros gases inflamáveis ao invólucro e a desenergização de equipamentos elétricos não adequados para áreas classificadas.

Os invólucros devem ser projetados de modo a minimizar o acúmulo de hidrogênio.

Análise dinâmica de fluidos computacional, usando ferramentas de cálculo validadas para hidrogênio, testes físicos usando um gás traçador ou métodos semelhantes fornecidos na IEC 60079-10-1, podem ser usados para projetar os meios de ventilação ativa e/ou natural e os meios/colocação de detecção de hidrogênio para fornecer a proteção necessária.

Gabinetes e compartimentos dentro de gabinetes podem ser usados para separar equipamentos não classificados de áreas que abrigam sistemas de hidrogênio, consulte as partes apropriadas da série IEC 60079. Os métodos para evitar que gases inflamáveis entrem em uma área ou compartimento adjacente incluem, mas não estão limitados a:

- Manter o compartimento não perigoso adjacente a uma pressão relativa superior à área ou compartimento que contém o gás inflamável, quer pressurizando o compartimento a ser pressurizado, ventilando os compartimentos com sistemas de hidrogênio a pressão negativa, ou ambos para atingir o diferencial de pressão necessário;
- Vedação entre áreas ou compartimentos.

Os gases inflamáveis devem ser impedidos de entrar nos compartimentos adjacentes, a menos que o equipamento dentro do compartimento adjacente seja adequado para a classificação de área resultante. Quando vários gabinetes de equipamentos de hidrogênio purgados estão localizados em uma área, a exaustão da ventilação de uma área perigosa não deve ser introduzida em compartimentos adjacentes do gabinete sem separação suficiente para diluir suficientemente potenciais inflamáveis em ar fresco.

Os requisitos para resistência a sobrepressão e/ou ventilação do invólucro ou edifício devem ser definidos pela avaliação de risco. Se o piso, paredes e teto forem incluídos para reduzir as distâncias de segurança

do sistema de hidrogénio a objetos externos devido a uma explosão dentro do gabinete, eles devem ter uma capacidade de sobrepressão apropriada para o cenário.

Quando exigido pela avaliação de risco, ventilação de sobrepressão deve ser fornecida nas paredes externas ou no telhado. As aberturas devem consistir em qualquer uma ou qualquer combinação de aberturas continuamente abertas ou tampas, painéis ou portas giratórias para fora levemente presas.

Onde aplicável, cargas de neve devem ser consideradas. As consequências do alívio de explosão, por exemplo sobrepressão e projéteis possivelmente voando fora da abertura devem ser considerados pela avaliação de risco.

Sistema Dispenser

O dispenser é o último componente num sistema de abastecimento de um veículo a hidrogénio. Este sistema deve ser responsável pelo abastecimento de hidrogénio ao veículo e tem de assegurar que não são excedidas as temperaturas e pressões de segurança. Este sistema apresenta, integrado no mesmo, os protocolos falados no ponto 4.1. para que o abastecimento seja o mais ótimo e eficiente possível. Todos os acessórios e constituintes do sistema devem ser adequados para trabalho com hidrogénio, algo que deve ser tido em conta na análise de riscos.

Com a possibilidade de abastecimento de ligeiros ou pesados ou ligeiros e pesados, o *dispenser* deverá ter mangueiras de H35 e H70 uma vez que as condições de abastecimento de um e de outro são diferentes e exigem diferentes medidas de segurança.

Todas as tubagens inseridas no *dispenser* devem cumprir os requisitos do ponto 5.2. e deve existir uma ligação ao sistema de *venting* para descarga dos gases de retorno. A instalação do *dispenser* deve cumprir com os requisitos do fabricante.

A cobertura da zona de abastecimento deve ser em forma de V para permitir o escape dos gases e não permitir a acumulação dos mesmos na zona de abastecimento [15].

APÊNDICE 3 – DATAFIT POLINOMIAL – MATLAB

DataFit Matlab

Código Matlab para determinação dos coeficientes da equação 8, a partir dos valores da pressão do hidrogénio (VarName1) e a massa volúmica correspondente a 25°C (VarName2). $p = \text{polyfit}(x,y,n)$ dá-nos os coeficientes para um polinómio $p(x)$ de grau n que mais se adequa aos valores y em função de x . O número de coeficientes obtido é $n+1$.

```
function [fitresult, gof] = createFit(VarName1, VarName2)
```

```
VarName1= [1.013;10.133;30.398;50.663;101.325;151.988; 202.650;253.313;303.975;354.638;405.300;  
455.963;506.625;607.950;709.275;810.600;911.925;1013.250];
```

```
VarName2= [0.082;0.819;2.428;3.999;7.764; 11.310;14.647;17.792;20.759;23.562; 26.213; 28.725; 31.110; 35.536;39.566;  
3.254;46.654;49.803];
```

```
[xData, yData] = prepareCurveData(VarName1, VarName2 );
```

```
% Set up fitype and options
```

```
ft = fitype( 'poly2' );
```

```
%ft = fitype( 'poly3' );
```

```
opts = fitoptions( 'Method', 'LinearLeastSquares' );
```

```
opts.Robust = 'Bisquare';
```

```
% Fit model to data
```

```
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
```

```
% Plot fit with data
```

```
figure( 'Name', 'untitled fit 1' );
```

```
plot( fitresult, xData, yData );
```

```
% Label axes
```

```
xlabel( 'Pressão (bar)' );
```

```
ylabel( 'Massa volúmica kg/m3' );
```

```
grid on
```

Output Matlab

Linear model Poly2:

```
ans(x) = p1*x^2 + p2*x + p3
```

Coefficients (with 95% confidence bounds):

```
p1 = -2.546e-05 (-2.739e-05, -2.354e-05)
```

```
p2 = 0.07393 (0.07205, 0.07582)
```

```
p3 = 0.3644 (0.01471, 0.714)
```